Ein Beitrag zur präparativen Mikrochemie und Strukturchemie des Elements 96, Curium

Reinhard Kohl

Diss
München
1984

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534927_0010

Ein Beitrag zur präparativen Mikrochemie und Strukturchemie des Elements 96, Curium

Dissertation

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Reinhard Kohl

aus Bremen

1984

1. Berichterstatter: Prof. Dr. F. Weigel

2. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Weiß

Tag der mündlichen Prüfung: 8. Oktober 1984

Die Durchführung dieser Arbeit wurde mir in großzügiger Weise von meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. F. Weigel,

Leiter der Radiochemischen Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München ermöglicht. Für die Stellung des Themas und für seine wertvolle Anleitung und Unterstützung in experimentellen und theoretischen Fragen möchte ich ihm meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Allen Kollegen des Arbeitskreises danke ich sehr herzlich für ihre stete Hilfsbereitschaft bei der Lösung praktischer, röntgenographischer und theoretischer Probleme sowie bei der Datenverarbeitung.

Madame M. Pagès, Institut Curie, Paris, danke ich für hilfreiche Diskussionen im Rahmen dieser Arbeit.

Schließlich gilt mein Dank auch dem U. S. Department of Energy, Washington, DC., für die Bereitstellung von 20 mg Curium-244.

Für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Für Helga

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Problemstellung 1

2. Apparatives 3
2.1 Arbeitstechniken der Mikrochemie 3
2.2 Die Fried-Davidson-Apparatur 6
2.3 Der Platin- bzw. Iridiumspiraltiegel 7
2.4 Die DTA-Apparatur und ihre Eichung zur Bestimmung kalorischer Daten 10
2.5 Das "Glovebox-Feuerzeug" 14
2.6 Röntgentechnik 15

3. Berechnung von Gitterparametern 17

4. Präparation von reinem Curium-Dioxid und Herstellung einer Curium-Stammlösung 19
4.1 Darstellung von Curium-Dioxid, CmO_2 20
4.2 Röntgenographische Charakterisierung von CmO_2 22
4.3 Curium-Stammlösung 24

5. Curiumverbindungen als Ausgangssubstanzen zur Darstellung von Curium-Dioxid 25
5.1 Curium-Oxalat-10-Hydrat, $Cm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\ H_2O$ 25
5.1.1 Präparation von $Cm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\ H_2O$ 25
5.1.2 Röntgenographische Untersuchung von $Cm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\ H_2O$ 28
5.2 Curium-Formiat, $Cm(HCOO)_3$ 31
5.2.1 Darstellung von $Cm(HCOO)_3$ 31
5.2.2 Röntgenographische Untersuchung von $Cm(HCOO)_3$. 32
5.3 Curium-Nitrat, $Cm(NO_3)_3 \cdot x\ H_2O$ 35
5.3.1 Versuche zur Darstellung und Charakterisierung von Americium-(III)-Nitraten 35
5.3.1.1 Präparation von reinem Americium-Dioxid, AmO_2 37
5.3.1.2 Präparation von $Am(NO_3)_3 \cdot 6\ H_2O$ 37
5.3.1.3 Charakterisierung von $Am(NO_3)_3 \cdot 6\ H_2O$ 38

5.3.2 Curium-Nitrat, $Cm(NO_3)_3 \cdot x\ H_2O$ 40
5.3.2.1 Präparation von $Cm(NO_3)_3 \cdot x\ H_2O$ 40
5.3.2.2 Röntgenographische Untersuchung von $Cm(NO_3)_3 \cdot x\ H_2O$ 41
6. Ternäre Oxide des Curiums 43
6.1 Curium-Salze vom Typ $Cm(XO_4)_3$ mit X = Re 43
6.1.1 $Cm(ReO_4)_3 \cdot x\ H_2O$ 43
6.1.1.1 Präparation von $Cm(ReO_4)_3 \cdot x\ H_2O$ 44
6.1.1.2 Röntgenographische Untersuchung von $Cm(ReO_4)_3 \cdot x\ H_2O$ 44
6.1.2 Wasserfreies $Cm(ReO_4)_3$ 47
6.1.2.1 Darstellung von wasserfreiem $Cm(ReO_4)_3$ 47
6.1.2.2 Röntgenographische Charakterisierung von wasserfreiem $Cm(ReO_4)_3$ 48
6.2 Curium-Salze vom Typ $Cm_2(XO_4)_3$ mit X = Cr, Mo und W 51
6.2.1 Versuche zur Darstellung von $Gd_2(CrO_4)_3$ als Referenz für $Cm_2(CrO_4)_3$ 51
6.2.2 $Cm_2(MoO_4)_3$ 53
6.2.2.1 Präparation von $Cm_2(MoO_4)_3$ 53
6.2.2.2 Röntgenographische Charakterisierung von $Cm_2(MoO_4)_3$ 53
6.2.3 $Cm_2(WO_4)_3$ 57
6.2.3.1 Darstellung von $Cm_2(WO_4)_3$ 57
6.2.3.1 Röntgenographische Charakterisierung von $Cm_2(WO_4)_3$ 57
6.3 Curium-Verbindungen vom Typ $CmXO_4$ mit X = P, As, V und Cr 62
6.3.1 $CmPO_4 \cdot O...O,5\ H_2O$ 62
6.3.1.1 Präparation von $CmPO_4 \cdot O...O,5\ H_2O$ 62
6.3.1.2 Röntgenographische Untersuchung von $CmPO_4 \cdot O...O,5\ H_2O$ 63
6.3.2 $CmAsO_4$ 66
6.3.2.1 Darstellung von $CmAsO_4$ 66
6.3.2.2 Röntgenographische Charakterisierung von $CmAsO_4$ 66

6.3.3 $CmVO_4$ 70
6.3.3.1 Präparation von $CmVO_4$ 70
6.3.3.2 Röntgenographische Charakterisierung von $CmVO_4$ 70
6.3.4 $CmCrO_4$ 74
6.3.4.1 Synthese von $CmCrO_4$ 74
6.3.4.2 Röntgenographische Untersuchung von $CmCrO_4$. 75
6.3.5 Zusammenfassende Übersicht bisher bekannter $CmXO_4$-Verbindungen 78
6.4 Curium-Verbindungen vom Typ $CmXO_3$ mit X = Sc, V, Cr und Fe 80
6.4.1 Vorversuche: Darstellung von $GdXO_3$-Verbindungen 80
6.4.2 $CmScO_3$ 82
6.4.2.1 Darstellung von $CmScO_3$ 82
6.4.2.2 Röntgenographische Charakterisierung von $CmScO_3$ 84
6.4.3 $CmVO_3$ 88
6.4.3.1 Präparation von $CmVO_3$ 88
6.4.3.2 Röntgenographische Charakterisierung von $CmVO_3$ 89
6.4.4 $CmCrO_3$ 91
6.4.4.1 Darstellung von $CmCrO_3$ durch Festkörperreaktion der Oxide 92
6.4.4.2 Präparation von $CmCrO_3$ über eine Mischhydroxidfällung 92
6.4.4.3 Röntgenographische Untersuchung von $CmCrO_3$. 93
6.4.5 Darstellung und röntgenographische Charakterisierung von $CmFeO_3$ 95
6.4.6 Zusammenfassende Übersicht der $CmXO_3$-Verbindungen 98

7. Oxidhalogenide des Curiums 100
7.1 Curium-Oxidfluorid, CmOF 100
7.1.1 Vorversuche zur Darstellung von GdOF und AmOF . 101
7.1.2 Präparation von CmOF 103
7.1.3 Röntgenographische Charakterisierung von CmOF . 103

7.2 Curium-Oxidchlorid, CmOCl 106
7.2.1 Darstellung von CmOCl 106
7.2.2 Röntgenographische Charakterisierung von CmOCl 107
7.2.3 Untersuchung von Strahlenschäden an CmOCl 109
7.3 Curium-Oxidbromid, CmOBr 113
7.3.1 Präparation von CmOBr 113
7.3.2 Röntgenographische Charakterisierung von CmOBr 114

8. Curium-Trihalogenide CmX_3 mit X = F und Cl 117
8.1 Curium-Trifluorid, CmF_3 117
8.1.1 Synthese von GdF_3 und AmF_3 durch thermischen Abbau der entsprechenden Trifluoroacetate 118
8.1.2 Darstellung von CmF_3 119
8.1.3 Röntgenographische Untersuchung von CmF_3 120
8.2 Curium-Trichlorid, $CmCl_3$ 122
8.2.1 Darstellung von $AmCl_3$ und $CmCl_3$ 122
8.2.2 Röntgenographische Charakterisierung von $AmCl_3$ und $CmCl_3$ 124
8.2.3 Bestimmung thermodynamischer Daten von $AmCl_3$ und $CmCl_3$ 126

9. Versuche zur Darstellung von Verbindungen mit Curium in höheren Oxidationsstufen 129
9.1 Allgemeine Betrachtungen zur Stabilität höherer Wertigkeiten bei den leichteren Aktiniden 131
9.2 Untersuchungen im System Li_2O/CmO_2 134
9.2.1 Darstellung von Li_2CmO_3 134
9.2.2 Röntgenographische Untersuchung von Li_2CmO_3 ... 135
9.3 Untersuchungen im System Na_2O/CmO_2 138
9.3.1 Präparation von Na_3CmO_4 138
9.3.2 Röntgenographische Untersuchung von Na_3CmO_4 ... 139
9.4 Versuche zur Darstellung von M_2CmO_4 mit M = Cs ... 142

10. Zusammenfassung und Ausblick 143

11. Literatur 146

1. Einleitung und Problemstellung

Das künstliche Element 96, Curium, ist seit 1944 bekannt und wurde von G. T. Seaborg und Mitarbeitern durch Beschuß von Plutonium-239 mit Helium-Kernen erhalten (1). 1947 gelang L. B. Werner und I. Perlman (2) die Isolierung von Curium in Mikrogramm-Mengen. Bis heute sind ca. 15 Curium-Isotope mit Halbwertszeiten zwischen 16,8 min (251-Cm) und $1{,}64 \cdot 10^7$ a (247-Cm) bekannt (3), siehe dazu auch Tabelle 1. Während in den früheren Jahren Curium-242 als anfänglich einziges verfügbares Isotop Bedeutung erlangte, wird heute die Forschung mit 244-Cm und dem langlebigen, aber seltenen 248-Cm betrieben. Curium wird in Kernreaktoren durch multiplen Neutroneneinfang vor allem aus Uran-238 und Plutonium-239 gebildet. Im Jahr 2000 werden in der Bundesrepublik Deutschland bei einer erwarteten installierten Kernkraftwerksleistung von ca. 40 GWe knapp 200 kg Cm-244 verfügbar sein, die Isotope Cm-242, Cm-243 und Cm-245 in Mengen von wenigen Kilogramm (7).

Tabelle 1: Kerneigenschaften der wichtigsten Curium-Isotope

Curium-Isotop	Halbwertszeit $T_{1/2}$	Spezifische Aktivität [Ci/g]	Literatur
242	162,5 d	3320	(5)
243	28,5 a	51,5	(3),(4)
244	18,099 a	80,97	(6)
245	8500 a	0,173	(3),(4)
246	4730 a	0,310	(3),(4)
247	$1{,}56 \cdot 10^7$ a	$9{,}40 \cdot 10^{-5}$	(3),(4)
248	$3{,}40 \cdot 10^5$ a	$4{,}32 \cdot 10^{-3}$	(3),(4)

Durch die vermehrte Produktion von Curium in Kernreaktoren ergeben sich somit neue Fragestellungen in Bezug auf die Wiederaufarbeitung der Brennelemente und vor allem für die sogenannte "Entsorgung", d. h. die umweltgerechte Lagerung des hochaktiven Abfalls. Deshalb sollte durch die vorliegende Arbeit besonders in die Festkörperchemie des Curiums ein weiterer Einblick verschafft werden.

Curium, als Homologes des Gadoliniums, verhält sich chemisch ähnlich den schwereren Aktiniden und den Lanthaniden, die dreiwertige Oxidationsstufe ist besonders stabil (Elektronenkonfiguration von Cm^{3+} ist 5 f^7). Bis heute wurden nur ausgewählte Curium-Verbindungen untersucht. So ist das System Curium-Sauerstoff wohlbekannt (8 - 15), ebenso die Curium-Chalkogenide (16 - 19). Zahlreiche Untersuchungen befaßten sich mit den Curium-Halogeniden (20 - 25). Neben Curium-Pniktiden (26)(27) und Curium-Siliciden (28) existieren Intermetallische Phasen des Curiums vor allem mit den Platinmetallen (29)(30). Neuere Ergebnisse liegen für Curium-Silicate vor (31). Das weite Gebiet der möglichen ternären Oxide des Curiums ist noch kaum bearbeitet worden, lediglich $CmAlO_3$ (14) und wenige $CmXO_4$-Phasen mit X = P, Nb, Ta und Pa werden beschrieben (32)(33). $BaCmO_3$ ist bisher das einzige Mischoxid, in dem Curium in der Oxidationsstufe +4 vorliegt (34)(35).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten die Kenntnisse über ternäre Oxide des Curiums erweitert werden und daher ein Spektrum verschiedener Phasen ($CmXO_3$, $CmXO_4$, $Cm_2(XO_4)_3$ und $Cm(XO_4)_3$) dargestellt und röntgenographisch charakterisiert werden. Zusätzlich sollten die physikalischen und thermodynamischen Daten der Curium-Trihalogenide ergänzt werden. Als besonders interessant galten die Versuche zur Darstellung von Curium in den höheren Wertigkeitsstufen IV, V und VI.

2. Apparatives

Zum Schutz des Operateurs vor Kontamination und Inkorporation wird mit stark radioaktiven Stoffen in Handschuhkammern, sogenannten Gloveboxen gearbeitet. Für die vorliegende Arbeit standen ca. 20 mg Curium-244 zur Verfügung, so daß hier nur mikrochemische Arbeitstechniken zum Einsatz kamen. Bei den am Element 96, Curium, durchgeführten Untersuchungen wurden diverse, in der radiochemischen Abteilung vorhandene Geräte verwendet. UV-Spektren im Bereich von 300 nm bis 900 nm wurden mit einem Beckman Spektralphotometer DB 5240 aufgenommen. Der Wassergehalt von in Vorversuchen dargestellten Vergleichsverbindungen konnte mit einem Moisture Analyzer der Firma Du Pont de Nemours bestimmt werden. Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffanalysen von inaktiven Vergleichssubstanzen wurden vom Mikroanalytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie durchgeführt. Glasblasearbeiten mit Duran und Quarz wurden in der Regel selbst am in der radiochemischen Abteilung vorhandenen Glasblasetisch vorgenommen, vor allem wegen den mitunter schnell vorzunehmenden Änderungen bestehender Glas- und Quarzapparaturen. Chemikalien der Firma Merck kamen nach Möglichkeit in der höchsten Reinheitsstufe, p. a. oder suprapur, zum Einsatz. Die für die Untersuchungen mit Curium besonders häufig verdeten Arbeitstechniken werden im folgenden näher erläutert.

2.1 Arbeitstechniken der Mikrochemie

Die mikro- und ultramikrochemischen Arbeitsmethoden wurden in ihren ersten Grundformen von B. B. Cunningham entwickelt (36)(37). Verbesserungen dieser Techniken erzielten vor allem J. R. Peterson und F. Weigel. Die Beschreibung mikrochemischer Arbeitsmethoden beschränkt sich nur auf die bei den Untersuchungen an Curium verwendeten Techniken. Da generell die üblichen Laborgeräte für den Einsatz auf dem Gebiet der Mikrochemie viel zu groß dimensioniert sind, finden unter anderem Instrumente der Mikrochirurgie Verwendung.

Niederschläge wurden zum Auswaschen mit einer Präpariernadel oder Nervensonde (siehe Abb. 1 a) aufgerührt, mit denselben Hilfsmitteln wurden unter einer IR-Lampe getrocknete Produkte vom Rand eines Mikrozentrifugenglases gelöst. Das Überführen von Substanzen in ein Reaktionsgefäß oder eine Röntgenkapillare erfolgte mit einem sog. "Scharfen Löffel", einem kleinen Löffelchen mit einer Schaufel von maximal 2 mm Durchmesser (Abb. 1 b). Eisenfreie Reaktionsprodukte wurden mit einem Platin-Löffel transferiert.

Die für Festkörperreaktionen benötigten Ausgangsverbindungen wurden auf einer Mikrowaage der Firma Sartorius mit einer Wägeungenauigkeit von ± 3 µg eingewogen. Dazu wurden Mikrowägegläschen aus Quarz und spezielle Plexiglasständer entwickelt (siehe Abb. 2). Durchgeführt wurden die Festkörperreaktionen entweder in einer modifizierten Fried-Davidson-

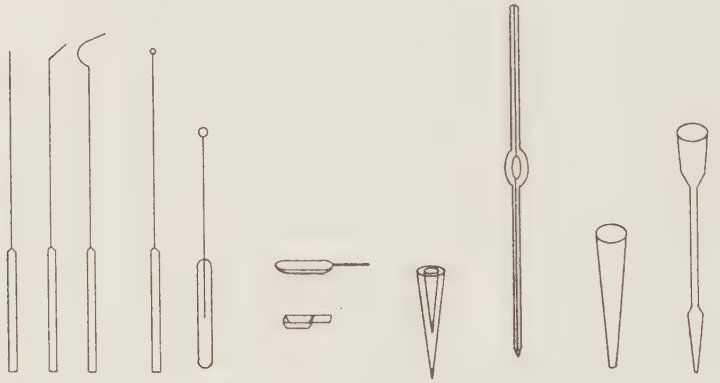


Abb. 1: Mikrochemische Arbeitsgeräte; a) verschiedene Nervensonden, b) Löffel, c) Mikroquarz- und Mikrogoldschiffchen, d) Mikrozentrifugenglas, e) Lambda-Pipette, f) ursprüngliche und modifizierte Pipettenspitze

a) b) c)

Abb. 2: Wägesystem für Mikrowägungen, stark vergrößert; a) Quarztiegel, b) Tiegelhalter, c) Wägesystem komplett

Apparatur (Abschnitt 2.2) oder in Mikrogoldschiffchen (Firma Heraeus, Abmessungen 6 mm auf 1,5 mm auf 1,5 mm, 0,1 mm starkes Au-Blech) bzw. Mikroquarzschiffchen (Abb. 1 c). Ein für die Darstellung von Curium-Perowskiten entwickeltes Verfahren, der Platin-Spiraltiegel, ist in Abschnitt 2.3 näher erläutert.

Naßchemische Operationen wie Fällungsreaktionen wurden in Mikrozentrifugengläsern mit einem Volumen von 0,2 ml (Firma MISCO) durchgeführt (Abb. 1 d). Zum Pipettieren eingestellter Lösungen im Bereich von 1 µl bis 10 µl wurden Lambda-Pipetten aus Glas verwendet (Abb. 1 e), für den Bereich von 10 µl bis 100 µl kam eine Variopipette der Firma Eppendorf zum Einsatz. Hierbei wurden die verfügbaren Pipettenspitzen derart modifiziert, daß Lösungen direkt aus den enghalsigen Mikromeßkolben pipettiert werden konnten. Die Spitzen wurden dazu in der Zündflamme eines Mikrogebläsebrenners so ausgezogen, daß von der ursprünglichen Form nur der vordere Teil mit einem Volumen von 20 µl bis 30 µl erhalten blieb (Abb. 1 f).

2.2 Die Fried-Davidson-Apparatur

Die von S. Fried und N. Davidson für die Darstellung von Neptunium-Halogeniden (38) entwickelte Fried-Davidson-Apparatur ist schematisch in Abb. 3 zu sehen. Dabei befindet sich der Teil mit dem Reaktionsraum innerhalb einer Standard-Berkeley-Glovebox, das System zum Belüften und Evakuieren des Reaktionsraumes ist auf der Decke der Glovebox befestigt. Mit Hilfe eines verschiebbaren, elektrischen Ofens wird der Reaktionsraum, meist ein Quarzrohr mit Innendurchmesser 2 mm, aufgeheizt. Durch Drehen des Dreiwegehahnes A kann der Reaktionsraum mittels einer Drehschieber-Ölpumpe mit vorgeschalteter Kühlfalle evakuiert werden. Das Belüften des Reaktionsraumes erfolgt entweder über Hahn A mit Sauerstoff, Wasserstoff oder inerten Gasen, oder über Hahn B mit dem Dampf eines im Rezipienten C vorgelegten Reaktanden. Der widerstandsbeheizte Ofen kann mit einem Regeltransformator stufenlos von Raumtemperatur bis 950 °C geregelt werden. Die Temperaturmessung erfolgt über ein Pt/Pt-Rh Thermoelement.

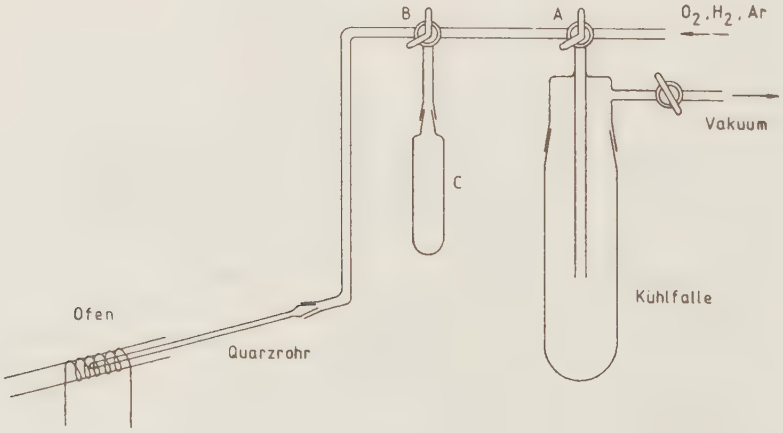


Abb. 3: Die Fried-Davidson-Apparatur

2.3 Der Platin- bzw. Iridiumspiraltiegel

Um Curiumverbindungen vom Typ $CmXO_3$ darzustellen, sind in der Regel Temperaturen im Bereich von 1200 °C bis 1400 °C notwendig. Es stellte sich die Frage, wie diese Temperaturen mit einfachen Mitteln und ohne allzu großen apparativen Aufwand zu erreichen sind. Besonders galt es die Anforderungen der Mikrochemie und der Glovebox-Technik an einen derartigen Hochtemperaturofen zu berücksichtigen. Aus der Vielzahl der möglichen Systeme wurden im Rahmen von Vorversuchen zur Darstellung von $CmXO_3$-Phasen drei Möglichkeiten in die engere Wahl gezogen: Ein Mikro-Tammannofen, mit dem bei der Präparation von einigen Promethium-Perowskiten Temperaturen bis zu 1800 °C erreicht wurden (39), ein Tantalinduktionsofen, der sich bei der Darstellung von Americium- und Curium-Siliciden bei Temperaturen von ca. 1250 °C bewährt hat (40)(28), und die Platin- bzw. Iridiumspiraltiegel. Die entscheidenden Vorteile der Edelmetallspiraltiegel gegenüber den anderen Hochtemperatursystemen bestehen darin, daß Ofen und Tiegel ein und dasselbe System bilden, und sie zum zweiten unter Vermeidung der unter Gloveboxbedingungen aufwendigen Hochvakuumtechnik in Inertgas-Atmosphäre (Argon) betrieben werden können. Zugleich besteht die Möglichkeit, die Spiraltiegel so anzufertigen, daß feinpulvrige Substanzen verarbeitet werden können, und so Umsetzungen in einer Größenordnung von 100 µg ohne Probleme möglich sind.

Die Anfertigung der Platinspiralen war sehr einfach und soll daher nur kurz erläutert werden. Ein kegelförmig angespitzter Edelstahlstift wird mit einem Stativ so angebracht, daß er waagrecht auf einen plangeschliffenen Dachpappennagel drückt, siehe Abb. 4 a. An einem Platindraht mit 0,3 mm Durchmesser wird eine Operationsklammer befestigt. Im Abstand von etwa 2 cm von der Klammer wird die erste Wicklung um den Metallkegel gelegt, Abb. 4 b. Mit einer Pinzette wird diese erste Windung fest an den Nagel gedrückt. Nun kann der

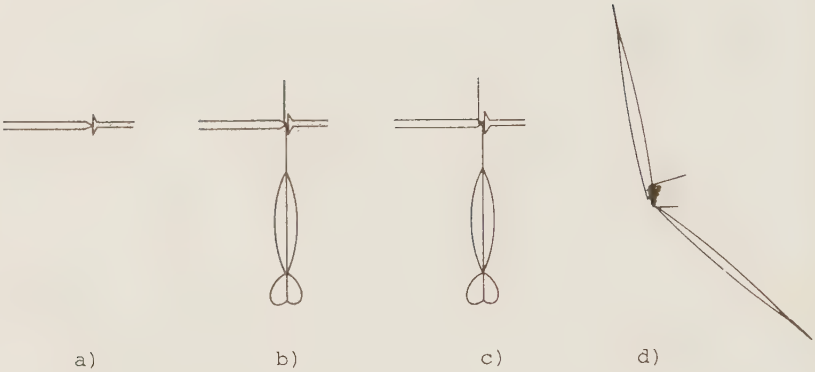
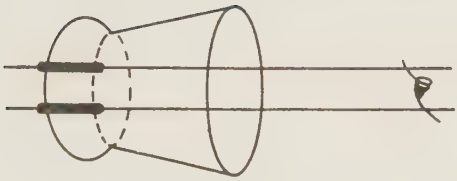


Abb. 4: Fertigung eines Platinspiraltiegels (Erläuterung siehe Text)

Platindraht unter leichtem Zug mehrmals in dichten Windungen um den Edelstahlkegel gewickelt werden, Abb. 4 c. Nachdem die Spirale von dem Kegel heruntergenommen wurde, folgt der schwierigste Teil der Herstellung. Mit zwei Pinzetten wird am unteren Ende der Spirale eine möglichst enge Wicklung ausgeführt, damit die Spirale nach unten verschlossen ist, Abb. 4 d. Die Spiralen werden anschließend unter dem Operationsmikroskop auf ihre Ausführung untersucht und mittels Punktschweißung an den Wolfram-Elektroden der Quetschfüße befestigt, siehe Abb. 5. Die Fertigung der Iridiumspiralen erfolgte analog, lediglich das Verschließen der Tiegel bereitete wegen der geringeren Duktilität des Iridiums größere Schwierigkeiten. Außerdem zeigte sich, daß nur ein gezogener Iridium-Draht (Durchmesser 0,127 mm) der Firma Ventron GmbH brauchbar war. Das von der Firma Heraeus gelieferte Iridium-Walzprofil erwies sich als zu spröde und brach beim Wickeln der Tiegel.



Wolfram-Elektroden

und Schliff NS 29

Abb. 5: Quetschfuß mit Platinspiraltiegel

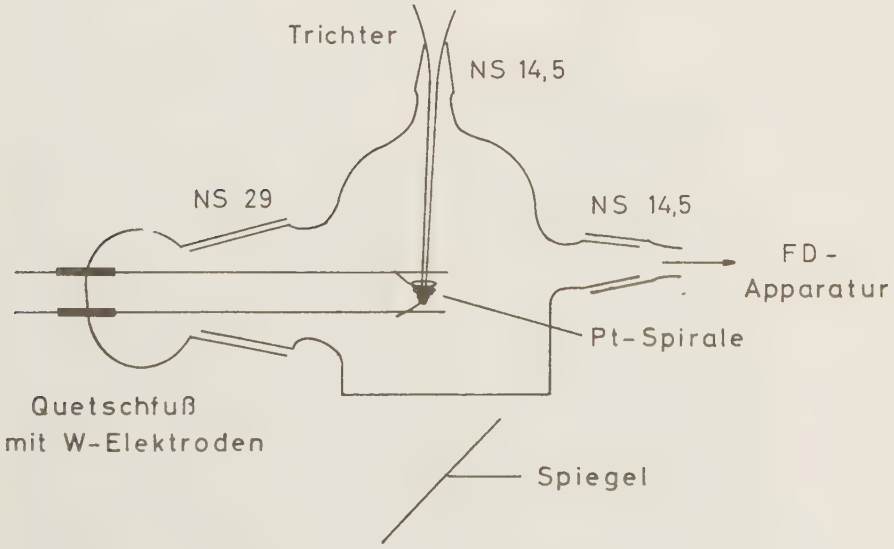


Abb. 6: Apparatur für Arbeiten mit Platin- bzw. Iridium-spiraltiegeln

Die zum Arbeiten mit den Platin- und Iridiumspiraltiegeln verwendete Apparatur zeigt Abb. 6. Über einen Quetschfuß mit Schliff NS 29 können die Spiraltiegel in den Reaktionsraum gebracht werden. Sie werden von oben mit einem speziellen, besonders lang ausgezogenen Glastrichter beschickt. Zum Evakuieren und Belüften des Reaktionsraumes mit Schutzgas wird die Apparatur über einen Schliff NS 14,5 und ein Reduzierstück mit dem Gasregulationssystem der Fried-Davidson-Apparatur verbunden. Durch Anlegen einer Spannung mit Hilfe eines regelbaren Transformators können die Spiraltiegel zum Glühen gebracht werden. Die Temperaturmessung mit einem Strahlungspyrometer erfolgt durch Beobachtung der glühenden Spirale über einen Spiegel. Mit den Platinspiralen können Temperaturen bis zu 1300 ^{o}C erreicht werden, mit den Iridiumspiralen lassen sich sogar 1700 ^{o}C erzielen.

2.4 Die DTA-Apparatur und ihre Eichung zur Bestimmung kalorischer Daten

Die im Labor vorhandene Apparatur zur Differential-Thermo-Analyse (DTA-Apparatur) der Firma Linseis wurde in Verbindung mit einer Inertgas-Glovebox installiert. Dabei befindet sich lediglich der Ofenteil mit dem Meßkopf zur Probenaufnahme innerhalb der Box, die zur Steuerung und Registrierung notwendige Thyristoreinheit und die Schreiber sind außerhalb der Box untergebracht. Mit der DTA-Apparatur war die Möglichkeit gegeben, nicht nur chemische Veränderungen (z. B. Zersetzungsreaktionen) und ihre energetischen Effekte zu untersuchen, sondern auch physikalisch-chemische Umwandlungen (z. B. Schmelzpunkte) zu verfolgen und quantitativ zu erfassen. Voraussetzung für die Bestimmung kalorischer Daten mit Hilfe der DTA ist ihre Eichung.

Im Rahmen der Arbeiten an Element 96, Curium war eine Revision der Schmelzpunkte und daraus die Bestimmung der Schmelzenthalpien und Schmelzentropien der Trichloride von Americium und Curium vorgesehen. Da in der Literatur die Schmelzpunkte von $AmCl_3$ und $CmCl_3$ mit 988 K (41) bzw. 968 K (22) angegeben werden, erfolgte die kalorische Eichung der DTA-Apparatur besonders sorgfältig im Temperaturbereich von 900 K bis 1100 K. Die Eigenschaften der dabei verwendeten Verbindungen NaCl, KCl, CsCl und KBr sind aus Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2: Physikalische Eigenschaften der verwendeten Eichsubstanzen

Eichsubstanz	Schmelztemperatur T_m [K]	Schmelzenthalpie ΔH_f [kJ·Mol^{-1}]	Lit.
CsCl	918	20,50	(42)
KBr	1013	25,52	(42)
KCl	1045	26,57	(42)
NaCl	1074	28,03	(42)

Die Einwaage und die Probenvorbereitung der Eichsubstanzen orientierte sich an dem für die zu vermessenden Aktiniden-Trichloride vorgesehenen Verfahren (vergleiche Abschnitt 8.2). Es wurden daher zwischen 2 und 8 mg Eichsubstanz in einem mit trockenem Argon gefüllten Quarzrohr eingeschmolzen. Unter Verwendung von kleinen Platintiegeln auf dem Meßkopf konnte so die Eichung der DTA zügig durchgeführt werden. Die Einwaagen der Proben wurden so gewählt, daß die gemessenen Schmelzenthalpien dieselbe Größenordnung hatten und auch in dem Bereich der für die Aktinidenverbindungen erwarteten Enthalpiebeträge lagen.

Für die Bestimmung der Schmelzenthalpien gilt Gleichung (I) unter der Voraussetzung, daß der Wärmeübergangskoeffizient K im relativ schmalen Schmelztemperaturbereich von t_1 bis t_2 konstant bleibt:

$$\Delta H_f = K \int_{t_1}^{t_2} \Delta T \, dt; \qquad (I)$$

Das Integral wiederum kann durch die Peakfläche F ausgedrückt werden:

$$\Delta H_f = K \cdot F;$$

Die Peakfläche hat sich im Gegensatz zur Peakhöhe bzw. Peakbreite als brauchbare Größe zur Auswertung der DTA-Diagramme erwiesen. Die zur Bestimmung von K durch Eichversuche verwendeten optimalen Betriebsbedingungen der DTA sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Anhand der Meßergebnisse konnte eine gute Zuordnung zwischen Schmelztemperatur, Schmelzenthalpie und Peakfläche getroffen werden, siehe Abb. 7.

Tabelle 3: Optimale DTA-Betriebsbedingungen

Heizrate	5 °C/min
Empfindlichkeit	25 µV/Skalenbreite
Papiervorschub	0,5 cm/min
Probenmenge	2 mg bis 8 mg
Probeneinsatz	Quarzampullen in Platintiegeln

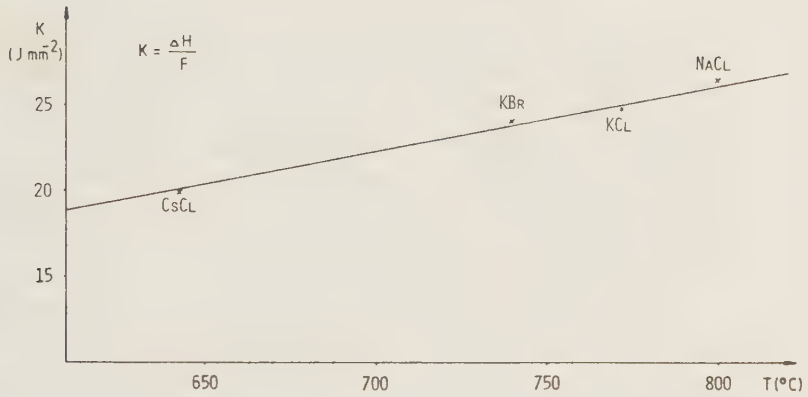


Abb. 7: Eichkurve zur Bestimmung des temperaturabhängigen Wärmeübergangskoeffizienten K

Durch die insgesamt recht starke Auslastung der DTA-Apparatur schien es angebracht, vor jeder Bestimmung kalorischer Daten von Aktinidenverbindungen eine Eichung vorzunehmen. Es konnten jedoch keine nennenswerten Abweichungen beobachtet werden. Lediglich nach Reparaturen an der DTA-Apparatur (z. B. Auswechseln des Meßkopfes) ergab sich eine stark veränderte Eichkurve.

2.5 Das "Glovebox-Feuerzeug"

Bei Operationen mit offenen Flammen in der Glovebox ist immer besondere Vorsicht geboten. Unerläßlich ist die Verwendung eines Mikrobrenners, um die Quarz-Röntgenkapillaren abzuschmelzen. Besondere Konzentration erfordert hierbei das Anzünden des Brenners. Das entwickelte "Glovebox-Feuerzeug" verschafft bei diesem Vorgang wesentliche Erleichterung. Bedeutender noch ist der Ersatz des herkömmlichen Gasanzünders aus einem zweiten Aspekt: die bisher verwendeten mechanischen Anzünder rosteten in der Glovebox sehr schnell, und beim Entzünden des Mikrobrenners wurde so Rost und Abrieb des Zündsteines über die ganze Box verteilt. Dies wirkte sich sehr nachteilig in der Mikrochemie und besonders bei der Präparation eisenfreier Curium-Verbindungen aus.

Das "Glovebox-Feuerzeug" besteht im Innern der Glovebox aus einer Platinwendel, die mittels Punktschweißung an zwei Kupferstiften befestigt ist, siehe Abb. 8. Ein außerhalb der Box angebrachter, auf die Wendel abgestimmter Transformator ist mit einer Leitung über eine Lüsterklemme mit der Wendel verbunden (Schaltplan in Abb. 9). Durch Schließen des Fußschalters wird die Platinwendel zum Glühen gebracht und der Mikrobrenner kann somit wesentlich leichter entzündet werden.

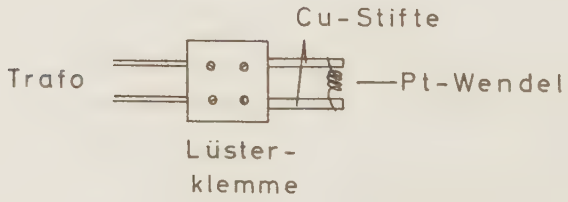


Abb. 8: Aufbau des "Glovebox-Feuerzeuges"

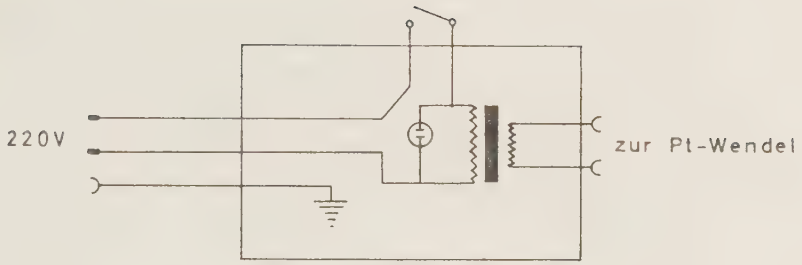


Abb. 9: Schaltplan zum "Glovebox-Feuerzeug" (43)

2.6 Röntgentechnik

Die Charakterisierung der dargestellten Curium-Verbindungen erfolgte generell mit Hilfe von Debye-Scherrer-Pulveraufnahmen, die Arbeitsbedingungen sind in Tabelle 4 zusammengefaßt. Durch die starken Eigenstrahlungseffekte (vergleiche Abschnitt 7.2.3) können an Curium-244-Verbindungen keine Einkristalluntersuchungen durchgeführt werden, dazu ist unbedingt der Einsatz von langlebigem Curium-248 notwendig. Die Gitterzerstörung der Curium-Verbindungen wurde insofern berücksichtigt, als die Röntgenaufnahmen spätestens 15 bis 30 Minuten nach Abschluß der Präparation ausgeführt wurden.

Die stark α-aktiven Curium-Präparate konnten nur in abgeschmolzenen Quarz-Röntgenkapillaren (Außendurchmesser 0,3 mm, Wanddicke 1/100 mm, Firma Seifert und Co.) untersucht werden. Um die Mikromengen an Substanz in den Röntgenstrahl zu bringen, wurde an das Ende der Kapillare ein kleiner Quarzstab angeschmolzen. Das Abfüllen und Abschmelzen der Kapillaren

Tabelle 4: Arbeitsbedingungen für Röntgenaufnahmen

Gerät	Iso-Debyeflex 2002, R. Seifert u. Co.
Kamera	Durchmesser 57,3 mm und 114,6 mm, R. Seifert u. Co.
Röhre	Cu 2000 W 1·10 mm^2 F 60-10, AEG
Hochspannung	50 kV
Röhrenheizstrom	35 mA
Strahlung	Cu-K
Filter	0,02 mm Nickel-Folie vor dem Film
Rundblenden	0,6 mm Durchmesser
Belichtungszeiten	Ø 57,3 mm: 20 min, 40 min, 1 h Ø 114,6 mm: bis zu 10 h
Röntgenfilm	Ø 57,3 mm: Osray M 3 Ø 114,6 mm: Du Pont MRF 31

erfolgte möglichst kontaminationsarm nach einem in diesem Labor üblichen Standard-Verfahren. Danach wurde die Dichtigkeit der Kapillare unter einem Operationsmikroskop geprüft. Zur Dekontamination wurde die Röntgenkapillare sicherheitshalber mit 2 n HCl und Aceton gewaschen, und abschließend im Goniometerkopf der Kamera justiert. In der Regel wurden von den einzelnen Präparaten mehrere Aufnahmen bei verschiedenen Belichtungszeiten angefertigt. Die erhaltenen Röntgenfilme zeigten selten diffuse Linien. Dafür trat aber mitunter eine nicht unerhebliche Untergrundschwärzung auf, weshalb bei diesen Filmen intensitätsschwache Interferenzen schwer zu ermitteln waren. Bei manchen Aufnahmen wurde im Bereich von θ von 8 $^{\circ}$ bis 12 $^{\circ}$ auch eine starke Kollimatorstreuung beobachtet. Die Intensitäten der Röntgenreflexe wurden visuell abgeschätzt und relativ zueinander angegeben.

3. Berechnung von Gitterparametern

Nach Auswertung der von der jeweils vorliegenden Curium-Verbindung erhaltenen Röntgenaufnahme wurde ein Strichdiagramm erstellt. Zur Identifizierung des Curium-Präparates wurde der Vergleich mit Strichdiagrammen der entsprechenden Lanthaniden- bzw. Aktiniden-Verbindung gesucht. Beim Vorliegen von Isotypie erfolgte daraufhin Analogindizierung mit Hilfe eines Taschenrechners. Diese so ermittelten, vorläufigen Gitterdaten wurden am Großrechner des Leibniz-Rechenzentrums der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, München unter Verwendung der Prozedur PULVER durch eine Fehlerrechnung auf der Basis der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Bei bekannter Raumgruppe und Besetzung der Punktlagen der Vergleichssubstanz konnten aus den "International Tables for X-Ray Crystallography" die Auswahlregeln ermittelt und mit in die Verfeinerungsrechnung eingegeben werden. Die so erhaltenen Gitterkonstanten werden in dieser Arbeit angegeben.

Zusätzlich wurde für einige ausgewählte Curium-Verbindungen mit Hilfe der Prozeduren LAZY PULVERIX (44) und SHELX-76 (45) am Großrechner des LRZ eine Intensitätsrechnung zur Überprüfung der Indizierung durchgeführt. Die dazu verwendete Gleichung (II) lautet:

$$I_{hkl} \sim |F|^2_{hkl} \cdot LPG \cdot H \cdot A(\theta) \cdot e^{-2M} \; ; \qquad (II)$$

wobei F_{hkl} die Strukturamplitude, $|F|^2_{hkl}$ der Strukturfaktor, LPG der Lorentz-, Polarisations- und Geometriefaktor (LPG = $(1 + \cos^2\theta)/\sin^2\theta \cos\theta$), H die Multiplizität der reflektierenden Ebenen, $A(\theta)$ der Absorptionsfaktor und e^{-2M} der Debye-Waller Temperaturfaktor ist. Die Prozedur LAZY PULVERIX gestattet eine vereinfachte Intensitätsrechnung, indem bekannte Atompositionen von isotypen Vergleichsverbindungen mit ähnlichen Gitterparametern für Curium übernommen werden.

Ermittelt werden so Intensitätsdiagramme für Curiumverbindungen, welche mit den experimentell beobachteten Daten verglichen werden können. Die Prozedur SHELX-76 verfeinert die eingegebenen Intensitätsdaten dreidimensional, so daß für die Curiumverbindungen modifizierte Atompositionen angegeben werden können. Voraussetzung sind hierbei möglichst genaue Intensitätsdaten. Des weiteren mußte der Programmablauf auf die Eingabe von Pulverdaten abgeändert werden, SHELX-76 rechnet normalerweise mit Einkristalldaten. Dazu wurde manuell eine Korrektur der gemessenen Intensitäten bezüglich LPG, H und A(θ) durchgeführt. Es zeigte sich im Verlauf der Intensitätsrechnungen aber, daß die Intensitätsdaten auf dem vorliegenden Filmmaterial nur bedingt den Ansprüchen einer SHELX-76 Rechnung genügten. Daher werden in dieser Arbeit in der Regel die über die Prozedur LAZY PULVERIX errechneten Intensitäten im Vergleich zu den experimentell beobachteten Werten angegeben. Sie bilden nur vorläufige Ergebnisse, welche durch Einkristalluntersuchungen bestätigt werden sollten, für die aber nur das in Europa in geringsten Mengen verfügbare, langlebige Isotop Curium-248 herangezogen werden kann.

4. Präparation von reinem Curium-Dioxid und Herstellung einer Curium-Stammlösung

Für die Arbeiten an Element 96, Curium stand ein vom Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA erhaltenes Curium-244 Präparat von ca. 20 mg zur Verfügung. Tabelle 5 gibt seine Isotopenzusammensetzung wieder, Tabelle 6 faßt die wichtigsten Kerneigenschaften von Cm-244 zusammen. Bei den präparativen Arbeiten mußte besonders der auftretenden Neutronenaktivität Rechnung getragen werden.

Tabelle 5: Isotopenverteilung des vorliegenden Curium-Präparates nach Isotopenanalyse des ORNL, Tennessee

Cm-244	92,42 %
Cm-245	1,162 %
Cm-246	6,26 %
Cm-247	0,101 %
Cm-248	0,057 %

Tabelle 6: Die wichtigsten Kerneigenschaften von Cm-244

Kernstrahlung	α
Halbwertszeit α	18,099 a (6)
E_γ [MeV]	5,81 (77 %) 5,77 (23 %)
E_γ [MeV]	0,043 (0,02 %)
spezifische Aktivität	80,94 Ci/g
spezifische Wärme	2,83 W/g (4)
Halbwertszeit der Spontanspaltung	$1{,}35 \cdot 10^7$ a
Neutronenaktivität	$1{,}14 \cdot 10^7$ n s^{-1} g^{-1}

4.1 Darstellung von Curium-Dioxid, CmO_2

Zur Präparation von CmO_2 mußte von dem vorliegenden Curium-Präparat das Folgeprodukt des radioaktiven Zerfalls, Plutonium-240, abgetrennt, eine Oxalatfällung durchgeführt und das erhaltene Curium-Oxalat zum Dioxid verglüht werden. Dazu wurde das vorhandene Curium-Präparat in wenig 8 m Salzsäure gelöst, mit einem Tropfen konz. HNO_3 versetzt und auf eine mit 8 m HCl vorbehandelte Anionenaustauschersäule mit Dowex 1 X 10 (100 bis 200 mesh) gegeben. Bei der anschließenden Elution mit 8 m HCl lief das Curium durch, während Plutonium-240 und eventuell vorhandenes Eisen aus dem Transportgefäß als anionische Komplexe $[PuCl_6]^{2-}$ bzw. $[FeCl_6]^{3-}$ am Ionenaustauscher gebunden blieben. Zur Reinheitsprüfung wurde eine Probe des blaßgelben Eluats im UV-Spektralphotometer untersucht, es zeigte sich das für Cm^{3+} typische Absorptionsspektrum, siehe Abb. 10. Tabelle 7 gibt die Lage der Absorptionsbanden von Cm^{3+} und ihre molaren Extinktionskoeffizienten wieder. Durch Einleiten von gasförmigem Ammo-

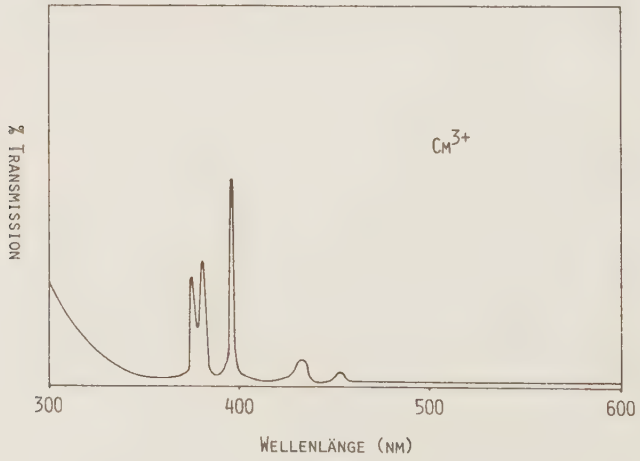


Abb. 10: Typisches Absorptionsspektrum von Cm(III)

Tabelle 7: Absorptionsbanden und molare Extinktionskoeffizienten von Curium(III) (46)

λ [nm]	ε [liter · Mol^{-1} · cm^{-1}]
454	3,8
433	6,3
396	55,2
381	32,7
375	28,9

niak in die salzsaure Curium-Lösung konnte weißes $Cm(OH)_3$ ausgefällt werden. Das Hydroxid wurde nach mehrmaligem Auswaschen mit dest. Wasser in wenig verdünnter HNO_3 aufgenommen und durch Zugabe von Oxalsäure-Lösung hellgrünlichgelbes Curium-Oxalat ausgefällt.

Zur Konversion des Curium-Oxalats in CmO_2 wurde eine kleine Probe des gewaschenen und getrockneten Oxalat-Niederschlags in ein Quarzrohr der Fried-Davidson-Apparatur überführt und an Luft innerhalb von 30 Minuten auf 750 °C erhitzt. Nach 15 Minuten wurde der Ansatz im Laufe von 30 Minuten unter Sauerstoff auf 330 °C bis 350 °C abgekühlt und für 6 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Für Ansätze im Bereich von 2 bis 3 Milligramm wurde ein Quarzschiffchen mit Curium-Oxalat beschickt und nach obiger Vorschrift unter Sauerstoff in einer Zersetzungsapparatur (siehe Abb. 11) thermisch abgebaut. Neben Curium-Oxalat konnten auch Curium-Formiat und Curium-Nitrat in CmO_2 überführt werden, siehe Abschnitt 5.2.1 und 5.3.2.1.

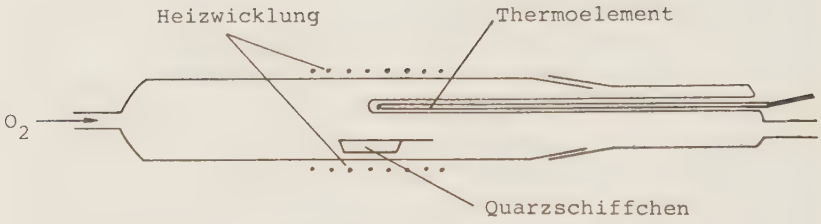


Abb. 11: Zersetzungsapparatur

Ausschlaggebend für das angewendete Präparationsverfahren war das thermische Verhalten von CmO_2. Bereits bei Temperaturen über 380 °C gibt CmO_2 partiell Sauerstoff ab, es bilden sich nichtstöchiometrische Phasen vom Typ CmO_{2-x} mit x = 0,18 und 0,28 (11). Bei etwa 750 °C liegt kubisch kristallisierendes Cm_2O_3 vor.

4.2 Röntgenographische Charakterisierung von CmO_2

Die Auswertung der von dem schwarzen Reaktionsprodukt angefertigten Röntgenaufnahme gibt Tabelle 8 wieder. CmO_2 besitzt wie alle bekannten Dioxide der Aktiniden kubische Fluorit-Struktur. Der Vergleich der errechneten Gitterkonstanten mit Literaturdaten in Tabelle 9 weist die vorliegende Verbindung eindeutig als CmO_2 aus. Dies wird auch dadurch bestätigt, daß die Gitterparameter der Aktiniden-Dioxide sehr empfindlich auf einen geringeren Sauerstoffgehalt reagieren. Die Änderung im Verhältnis O/Cm = 0,02 ($CmO_{1,98}$) bedeutet eine Vergrößerung der Gitterkonstante um 0,006 Å (35). Für $CmO_{1,82}$ wird als Gitterkonstante a = 5,435 Å angegeben (11).

Tabelle 8: Auswertung der Röntgenaufnahme von CmO_2

θ_{obs}	I/I_o	d_{obs}	d_{cal}	hkl
14,40	100	3,100	3,100	111
16,68	30	2,686	2,684	200
24,00	50	1,895	1,898	220
28,45	60	1,618	1,619	311
29,83	10	1,550	1,550	222
35,03	10	1,343	1,342	400
38,75	30	1,232	1,232	331
39,95	20	1,201	1,201	420
44,70	30	1,096	1,096	422
48,25	30	1,033	1,033 1,033	333 511
54,30	10	0,949	0,949	440
58,15	40	0,908	0,908	531
59,50	20	0,895	0,895 0,895	600 442

Symmetrie: Kubisch, CaF_2-Typ

Raumgruppe: $Fm3m\text{-}O_h^5$ (Nr. 225)

$a = 5{,}369\ \text{Å} \pm 0{,}003\ \text{Å}$

$V = 154{,}77\ \text{Å}^3$

$Z = 4$

$D_x = 11{,}84\ g \cdot cm^{-3}$

Tabelle 9: Vergleich der Gitterparameter von CmO_2 mit Literaturdaten

	a(Å)	V(Å^3)	Lit.
CmO_2	5,3598	153,98	(15)
	5,357	153,73	(11)
	5,360	153,99	(10)
	5,364	154,34	(35)
	5,369	154,77	-

4.3 Curium-Stammlösung

Zur Herstellung einer Curium-Stammlösung wurde frisch präpariertes CmO_2 auf der Mikrowaage eingewogen und in wenig konzentrierter HNO_3 gelöst. Durch Verdünnen mit dest. H_2O konnte so eine etwa 1 m salpetersaure Lösung mit einem Gehalt von 1 mg Cm/ml hergestellt werden. Durch die intensive α-Strahlung des Curiums wurde das Glas des Mikromeßkolbens stark angegriffen, nach längerem Stehen der Lösung flockte Kieselsäure aus. Es erwies sich daher bei einigen Präparationen von Mischhydroxiden als notwendig, die aus der Stammlösung entnommenen aliquoten Teile unter der IR-Lampe zur Trockene einzudampfen und zur Abtrennung der Kieselsäure das entstandene Curium-Nitrat in wenig dest. Wasser aufzunehmen. Dieser Vorgang wird bei den experimentellen Beschreibungen im folgenden Text nicht mehr explizit aufgeführt.

5. Curiumverbindungen als Ausgangssubstanzen zur Darstellung von Curium-Dioxid

Die Darstellung von Curium-Dioxid als Ausgangsmaterial für verschiedene Festkörperreaktionen gelang durch die thermische Zersetzung geeigneter Curiumverbindungen unter Sauerstoff. Bevorzugt verwendet wurde dazu Curium-Oxalat-10-Hydrat. Wie die Untersuchungen zeigten, konnte ebenso Curium-Formiat und Curium-Nitrat zur Präparation von CmO_2 eingesetzt werden.

5.1 Curium-Oxalat-10-Hydrat, $Cm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\ H_2O$

Bei der Abtrennung von Curium aus schwach salpetersauren Lösungen gilt die Oxalat-Fällung als Standardoperation. Genau ermittelt wurde die Löslichkeit von $Cm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\ H_2O$ in Gemischen aus Salpeter- und Oxalsäure (47). Revisionsbedürftig erscheinen dagegen die Untersuchungen über den thermischen Abbau von Curium-Oxalat-10-Hydrat (48). Die bisherigen Gitterdaten von $Cm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\ H_2O$ (49) sollten noch verfeinert werden.

5.1.1 Präparation von $Cm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\ H_2O$

Die Fällung von Curium-Oxalat wurde nur aus salpetersauren Lösungen durchgeführt, da aus schwefelsaurem und salzsaurem Medium wie bei den Lanthaniden mit der Bildung von Oxalato-Sulfaten bzw. Oxalato-Chloriden zu rechnen ist (50). Zur Darstellung von $Cm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\ H_2O$ wurden 100 µl einer $3{,}6 \cdot 10^{-3}$ molaren Curium-Lösung mit 100 µl einer 0,1 molaren Oxalsäure-Lösung versetzt. Nach vorsichtiger Zugabe von 7 m Ammoniak zur Neutralisation überschüssiger Säure konnte

der ausgefallene, hellgrünlich-gelbe Niederschlag abzentrifugiert werden. Das Curium-Oxalat wurde mehrmals mit dest.

$$2\ Cm^{3+} + 3\ C_2O_4^{2-} + 10\ H_2O \longrightarrow Cm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\ H_2O$$

Wasser und einmal mit Aceton gewaschen und an Luft getrocknet. Ein Teil der feinpulverigen Substanz wurde in eine Quarz-Röntgenkapillare eingeschmolzen und eine Debye-Scherrer-Pulveraufnahme angefertigt.

Frisch präpariertes Curium-Oxalat-10-Hydrat leuchtet im Dunkeln kräftig mit orangerotem Licht, siehe Abb. 12. Mit einem Taschenspektroskop konnte im Bereich von 570 nm bis 580 nm eine Emissionslinie beobachtet werden. Dieser Befund steht im Einklang mit Festkörper-spektroskopischen Untersuchungen an 244-Cm, bei denen die stärksten Emmissionslinien bei 606,5 nm und 624,0 nm gemessen wurden (51). Durch Vergleich mit den Absorptionsspektren in Lösung wird dem orangeroten Leuchten der Übergang vom ersten angeregten Zustand zum Grundzustand in Cm(IV) zugeordnet. Die Anregung wird durch die beim radioaktiven Zerfall von Curium-244 entstehenden großen Energiebeträge hervorgerufen.

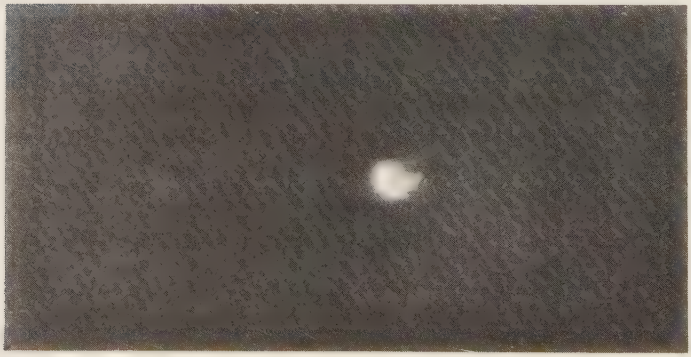


Abb. 12: Curium-Oxalat-10-Hydrat im eigenen Licht

Ebenso findet auf Grund der intensiven α-Strahlung eine Zerstörung der Oxalat-Anionen statt. Das schwerlösliche Curium-Oxalat wandelt sich so nach wenigen Stunden in eine leicht lösliche Verbindung, vermutlich eine Carbonato-Spezies, um, welche sich in 0,2 n HNO_3 unter Gasentwicklung sofort löst. Dieses schon früher beobachtete Phänomen der guten Löslichkeit von "gealtertem" Curium-Oxalat in schwachen Säuren (47) wurde bei einigen Versuchen, die in der vorliegenden Arbeit beschrieben werden, ausgenützt. Eine Wassergehaltsbestimmung des Curium-Oxalats konnte nicht durchgeführt werden, da meist nur Mengen von 100 µg vorlagen. Lediglich die guten Übereinstimmungen im Strichdiagramm mit Plutonium- und Americium-Oxalat (siehe Abb. 13) deuten auf das Vorliegen von $Cm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\ H_2O$ hin. Der thermische Abbau von Curium-Oxalat-10-Hydrat zum Curium-Dioxid erfolgt nach der in Abschnitt 4.1 dargelegten Versuchsbeschreibung. An Luft kann $Cm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\ H_2O$ bei 750 °C für 7 Stunden zum schwarzen, kubisch kristallisierenden C-Cm_2O_3 verglüht werden.

5.1.2 Röntgenographische Untersuchung von $Cm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\ H_2O$

Ein Vergleich des nach Auswerten der von Curium-Oxalat-10-Hydrat angefertigten Röntgenaufnahme erstellten Strichdiagramms mit den Linienlagen der Oxalat-Decahydrate von Plutonium (52) und Americium (53) zeigt das Vorliegen von Isotypie an, siehe Abb. 13. Tabelle 10 gibt die Auswertung der Röntgenaufnahme wieder, Tabelle 11 vergleicht die Gitterkonstanten von $Cm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\ H_2O$ mit den Daten der bisher bekannten Aktiniden-(III)-Oxalat-10-Hydrate.

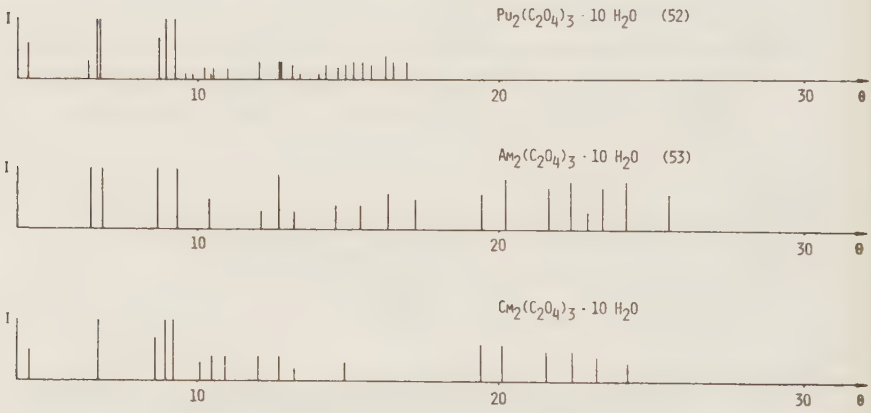


Abb. 13: Vergleich der Strichdiagramme von Plutonium-, Americium- und Curium-Oxalat-10-Hydrat

Tabelle 10: Auswertung der Röntgenaufnahme von $Cm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\ H_2O$

θ_{obs}	I/I_o	d_{obs}	d_{cal}	hkl
4,38	50	10,11	10,21	100
6,68	100	6,63	6,68 6,56	011 $\bar{1}11$
8,60	70	5,155	5,106 5,102	$\bar{1}02$ 200
8,93	100	4,969	4,951	111
9,20	100	4,822	4,808 4,805	$\bar{2}11$ 020
10,13	30	4,383	4,347	120
10,48	40	4,240	4,237	$\bar{1}21$
10,93	40	4,068	4,068	$\bar{2}12$
12,03	40	3,700	3,694 3,689	121 102
12,73	40	3,500	3,499 3,482	$\bar{1}22$ 220
13,13	20	3,394	3,402	300
14,88	30	3,003	3,003	221
19,40	60	2,321	2,323 2,322 2,321	004 302 $\bar{1}41$
20,10	60	2,243	2,245 2,244	$\bar{4}04$ $\bar{5}02$
21,55	50	2,099	2,098 2,096	$\bar{4}32$ $\bar{4}31$
22,43	50	2,020	2,021	$\bar{3}41$
23,20	40	1,957	1,958	$\bar{1}43$
24,20	30	1,881	1,881 1,880	034 332

Fortsetzung von Tabelle 10

Symmetrie: Monoklin, $La_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\ H_2O$ Typ

Raumgruppe: $P2_1/c\text{-}C_{2h}^5$ (Nr. 14)

a = 11,23 Å ± 0,06 Å

b = 9,60 Å ± 0,05 Å

c = 10,22 Å ± 0,05 Å

β = 114,64 °

V = 1002,3 $Å^3$

D_x = 3,09 $g \cdot cm^{-1}$

Z = 2

Tabelle 11: Gitterkonstanten der Aktiniden-(III)-Oxalat-Decahydrate im Vergleich

Substanz	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(°)	V($Å^3$)	Li
$Ac_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\ H_2O$	11,26	9,97	10,65	111,3	1113,9	(5
$Pu_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\ H_2O$	11,15	9,60	10,18	114,26	993,4	(5
$Am_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\ H_2O$	11,19	9,63	10,24	114,4	1004,9	(5
$Cm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\ H_2O$	11,23	9,60	10,22	114,64	1002,3	·

5.2 Curium-Formiat, $Cm(HCOO)_3$

Außer Curium-Oxalat-10-Hydrat sind bisher keine weiteren Verbindungen des Curiums mit organischen Anionen bekannt. Als ein neuer Vertreter dieser Verbindungsgruppe sollte daher Curium-Formiat präpariert und röntgenographisch charakterisiert werden. Zugleich sollte der thermische Abbau von $Cm(HCOO)_3$ untersucht werden.

5.2.1 Darstellung von $Cm(HCOO)_3$

Die Synthese von $Cm(HCOO)_3$ gelang auf zwei Wegen, einmal ausgehend von gealtertem Curium-Oxalat und zum anderen über Curium-Hydroxid. Dazu wurden ca. 50 µg frisch gefälltes $Cm(OH)_3$ in einem Mikrozentrifugenglas in 20 µl dest. Wasser suspendiert und mit 50 µl 98 %iger Ameisensäure versetzt; es trat keine sichtbare Reaktion ein. Anschließend wurde der Ansatz vorsichtig unter der IR-Lampe für eine Stunde auf ca. 70 °C erhitzt. Der resultierende Niederschlag wurde

$$Cm(OH)_3 + 3\ HCOOH \longrightarrow Cm(HCOO)_3 + 3\ H_2O$$

abzentrifugiert, überschüssige Ameisensäure abpipettiert und dreimal mit absolutem Methanol gewaschen. Von dem an Luft getrockneten, grobkristallinen $Cm(HCOO)_3$ wurde ein Debye-Scherrer-Röntgendiagramm erstellt.

Die Darstellung von Curium-Formiat über Curium-Oxalat erfolgte analog der obigen Beschreibung, lediglich wurden hier 50 µg gealtertes $Cm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\ H_2O$ eingesetzt. Es konnte beim Zusetzen der Ameisensäure eine Gasentwicklung beobachtet werden, die, wie schon in Abschnitt 5.1.1 erläutert, auf die Entstehung einer Carbonat-Spezies beim

Alterr des Curium-Oxalats schließen läßt. Curium-Formiat konnte nach dem in Abschnitt 4.1 angegebenen Verfahren zur Darstellung von Curium-Dioxid eingesetzt werden. Der thermische Abbau von $Cm(HCOO)_3$ an Luft bei 800 °C für 4 Stunden lieferte kubisch kristallisierendes C-Cm_2O_3.

5.2.2 Röntgenographische Untersuchung von $Cm(HCOO)_3$

Zur Interpretation der von $Cm(HCOO)_3$ angefertigten Pulveraufnahmen dienten die in der Literatur beschriebenen Verbindungen $Pu(HCOO)_3$ (55) und $Am(HCOO)_3$ (53). Aus Abb. 14 ist beim Vergleich der Strichdiagramme deutlich das Vorliegen von Isotypie zu ersehen.

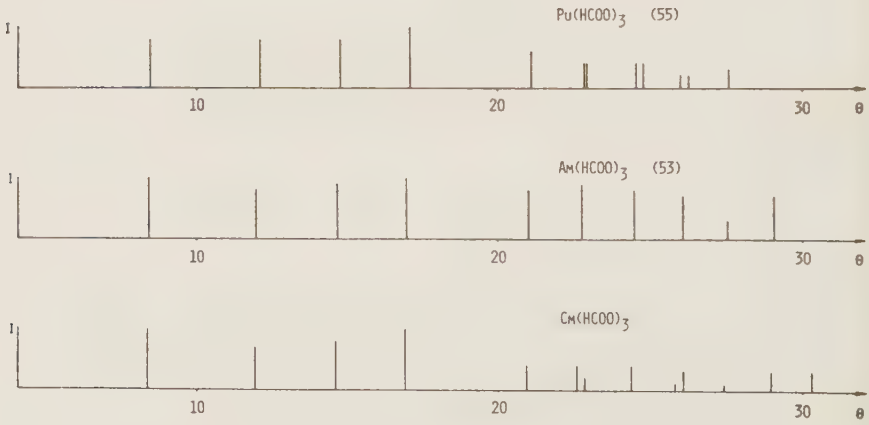


Abb. 14: Vergleich der Strichdiagramme von $Pu(HCOO)_3$ und $Am(HCOO)_3$ mit $Cm(HCOO)_3$

Das bei der Auswertung der Röntgenaufnahmer von Curium-Formiat (siehe Tabelle 12) für $Cm(HCOO)_3$ errechnete hexagonale Gitter konnte in ein rhomboedrisches Gitter transformiert werden. Um die Indizes der Gitterebenen des hexagonalen Gitters (HK.L) in die Indizes des rhomboedrischen Gitters (hkl) zu übertragen, werden folgende Gleichungen verwendet (56):

$$h = \frac{1}{3} (2H + K + L);$$

$$k = \frac{1}{3} (-H + K + L);$$

$$l = \frac{1}{3} (-H - 2K + L);$$

Um zu entscheiden, ob nun ein hexagonales oder rhomboedrisches System vorliegt, wird Gleichung (III) herangezogen.

$$-H + K + L = 3n; \qquad \text{(III)}$$

Ist n immer eine ganze Zahl, wie im Falle des Curium-Formiats, so handelt es sich um ein rhomboedrisches Gitter. Die Gitterparameter ergeben sich dann aus den Gleichungen (IV) und (V).

$$a_R = \frac{1}{3} \sqrt{3a_H^2 + c^2} \; ; \qquad \text{(IV)}$$

$$\sin \frac{\alpha}{2} = \frac{3}{2 \sqrt{3 + (c/a)_H^2}} \; ; \qquad \text{(V)}$$

Die rhomboedrischen Gitterdaten für Curium-Formiat sind in Tabelle 13 im Vergleich mit den Strukturparametern der bisher bekannten Aktiniden-(III)-Formiate angegeben.

Tabelle 12: Auswertung der Röntgenaufnahme von $Cm(HCOO)_3$

θ_{obs}	I/I_o	d_{obs}	d_{cal}	hkl hex.	hkl rhomb.
8,33	100	5,321	5,303	110	$10\bar{1}$
11,95	70	3,723	3,720	101	100
14,63	80	3,052	3,045	021	$11\bar{1}$
16,93	100	2,647	2,651	220	$20\bar{2}$
20,93	40	2,158	2,159	131	$21\bar{2}$
22,60	40	2,006	2,004	410	$31\bar{2}$
22,85	20	1,985	1,986	012	110
24,38	40	1,868	1,871	321	$30\bar{2}$
25,83	10	1,769	1,768	330	$30\bar{3}$
26,10	30	1,752	1,755	122	$21\bar{1}$
27,43	10	1,673	1,674	051	$22\bar{3}$
28,95	30	1,593	1,590	312	$30\bar{1}$
30,28	30	1,529	1,529	511	$41\bar{2}$
31,78	30	1,464	1,464	232	$31\bar{2}$
33,03	10	1,414	1,416	431	$40\bar{3}$

Symmetrie: Hexagonal, bzw. rhomboedrisch

Raumgruppe: Vermutlich $R3m\text{-}C_{3v}^5$ (Nr. 160)

$a_H = 10{,}606\ \text{Å} \pm 0{,}017\ \text{Å}$

$c_H = 4{,}069\ \text{Å} \pm 0{,}007\ \text{Å}$

$V_H = 396{,}3\ \text{Å}^3$

$Z_H = 3$

$a_R = 6{,}272\ \text{Å} \pm 0{,}011\ \text{Å}$

$\alpha = 115{,}46\ ^\circ$

$V_R = 132{,}1\ \text{Å}^3$

$Z_R = 1$

$D_x = 4{,}76\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Tabelle 13: Vergleich der rhomboedrischen Gitterkonstanten von $An(HCOO)_3$ mit An = U, Np, Pu, Am und Cm

Substanz	a(Å)	α(°)	V(Å^3)	D_x (g·cm^{-3})	Lit.
$U(HCOO)_3$	6,304	115,43	134,6	4,60	(57)
$Np(HCOO)_3$	6,279	115,39	133,5	4,63	(57)
$Pu(HCOO)_3$	6,213	115,50	127,9	4,86	(55)
$Am(HCOO)_3$	6,240	115,41	130,8	4,77	(53)
$Cm(HCOO)_3$	6,272	115,46	132,1	4,76	-

5.3 Curium-Nitrat, $Cm(NO_3)_3 \cdot x\ H_2O$

Einfache, anorganische Verbindungen des Curiums, die aus wässriger Lösung kristallisiert werden können, sind bisher nur sehr wenig bekannt und charakterisiert. Curium-Nitrat war von besonderem Interesse, da Curium neben anderen Transplutonium-Elementen bei der Aufarbeitung bestrahlter Brennelemente oft in salpetersauren Prozesslösungen anfällt. Zugleich sollten die Bedingungen der thermischen Konversion des Curium-Nitrats zu CmO_2 ermittelt werden.

5.3.1 Versuche zur Darstellung und Charakterisierung von Americium-(III)-Nitraten

Im Bereich der Lanthaniden-(III)-Nitrate sind in Abhängigkeit von den gewählten Versuchsbedingungen verschiedene Hydratstufen bekannt (58)(59). Anhand von Gadolinium wurden die für die Präparation von Curium-Nitrat vorgesehenen Re-

aktionsbedingungen überprüft. Das Vorliegen von $Gd(NO_3)_3 \cdot 6\ H_2O$ konnte durch Analyse von Gadolinium-, Stickstoff- und Wasserstoffgehalt sowie durch röntgenographische Untersuchungen bestätigt werden. Nach den ersten Versuchen zur Darstellung von Curium-(III)-Nitraten zeigte sich jedoch, daß die bekannten Lanthanid-Nitrate nur bedingt zum Vergleich mit Curium geeignet waren. Es sollte daher der röntgenographische Vergleich mit Americium-(III)-Nitraten gesucht werden. Da aber Americium-(III)-Nitrate in der Literatur nicht beschrieben werden, mußten eigene Versuche zur Darstellung von charakterisierbaren Nitraten des Americiums durchgeführt werden.

Bei der Vielzahl der Versuche zur Präparation von Americium-(III)-Nitraten trat zutage, daß das ternäre System Am_2O_3, HNO_3 und H_2O sehr komplex ist. Es konnte lediglich $Am(NO_3)_3 \cdot 6\ H_2O$ exakt gefaßt und charakterisiert werden. Es traten aber noch weitere Americium-Nitrate auf, wobei auch die Bildung saurer Salze vom Typ $x\ Am(NO_3)_3 \cdot y\ HNO_3 \cdot z\ H_2O$ nicht ausgeschlossen ist. Zugleich bleibt ungeklärt, warum bei einigen, wenigen Präparationen die Lösung des Americium-Nitrats in 1 m $HClO_4$ im UV-Spektrum das Vorliegen von Spuren Am(V) anzeigte. Hier existierte im Festkörper entweder Am(V) oder Am(IV), welches beim Lösen in 1 m $HClO_4$ sofort zu Am(III) und Am(V) disproportionierte. Auch waren die Americium-Nitrate gegen die starke α-Strahlung (Am-241: $T_{1/2}$ = 432,7 a (60)) instabil. Die Substanzen wurden innerhalb weniger Tage röntgenamorph und nach einer Woche konnte ein Gewichtsverlust von ca. 5 % beobachtet werden. Da damit eine Änderung der Stöchiometrie einherging, mußten sämtliche Untersuchungen an einer Charge innerhalb kürzester Zeit durchgeführt werden. Nachdem aber alle aufgenommenen Röntgendiagramme der isolierten Americium-(III)-Nitrate keinerlei Übereinstimmungen mit den Curium-(III)-Nitraten zeigten, wurde diese Möglichkeit zur Darstellung charakterisierbarer Vergleichsverbindungen aufgegeben. Im folgenden soll die Darstellung und Identifizierung von $Am(NO_3)_3 \cdot 6\ H_2O$ näher erläutert werden.

5.3.1.1 Präparation von reinem Americium-Dioxid, AmO_2

Als Ausgangssubstanz für die Darstellung von Americium-(III)-Nitraten diente AmO_2. Zur Isolierung des zu verarbeitenden Americium-241 mußte es, als Folgeprodukt des β-Zerfalls von Plutonium-241, aus einem von der Firma Alkem, Hanau gelieferten Plutonium-Isotopengemisch abgetrennt werden. Die Hauptmenge Plutonium konnte mit Hilfe einer Peroxid-Fällung separiert werden, die Feinreinigung des Americiums erfolgte wie beim Curium durch Anionenaustausch an Dowex 1 X 10 (siehe Abschnitt 4.1). Das durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak in das rosafarbene Eluat ausgefällte Americium-Hydroxid wurde sorgfältig neutral gewaschen, getrocknet und an Luft für 6 Stunden bei etwa 700 °C verglüht. Das resultierende schwarze Reaktionsprodukt konnte röntgenographisch als AmO_2 identifiziert werden. Besonders wichtig war bei dieser Präparation, daß das so hergestellte AmO_2 absolut frei von Ammoniumsalzen sein mußte. Denn wie ein Versuch im Rahmen dieser Arbeiten zeigte, bildet Americium-(III)-Nitrat mit Ammonium-Nitrat gut kristallisierende Doppelsalze.

5.3.1.2 Präparation von $Am(NO_3)_3 \cdot 6\ H_2O$

Die Darstellung von $Am(NO_3)_3 \cdot 6\ H_2O$ gelang durch Lösen von etwa 10 mg AmO_2 in wenig konzentrierter Salpetersäure und anschließendes vorsichtiges Einengen der Lösung unter der IR-Lampe bis zur beginnenden Kristallisation. In einem Exsikkator kristallisierte das Americium-Nitrat über NaOH innerhalb kurzer Zeit vollständig aus. Besonders war darauf zu achten, daß die Lösungen unter der IR-Lampe nicht zur Trockene eingedampft wurden, da so nicht reproduzierbare Nitrate mit niedrigerem Wassergehalt entstanden.

5.3.1.3 Charakterisierung von $Am(NO_3)_3 \cdot 6\ H_2O$

Von dem erhaltenen, hellgelben und sehr hygroskopischen Reaktionsprodukt wurde sofort eine Debye-Scherrer-Röntgenaufnahme angefertigt, die Auswertung ist aus Tabelle 14 ersichtlich. Das für $Am(NO_3)_3 \cdot 6\ H_2O$ erstellte Strichdiagramm wies beim Vergleich mit den bekannten Lanthaniden-Nitraten keinerlei Übereinstimmung auf. Zur Untersuchung des thermischen Verhaltens wurden ca. 6 mg $Am(NO_3)_3 \cdot 6\ H_2O$ in der DTA-Apparatur aufgeheizt, die erhaltene Kurve ist in Abb. 15 zu sehen. Wie durch thermogravimetrische Experimente mit Hilfe der DTA gezeigt werden konnte, entspricht der schwach endotherme Peak zwischen 75 °C und 85 °C einer fast vollständigen Dehydratisierung, der endotherme Doppelpeak zwischen 295 °C und 340 °C der Zersetzung des Americium-Nitrats. Das erhaltene schwarze Abbauprodukt konnte röntgenographisch als AmO_2 identifiziert werden, es dürfte durch Oxidation des Am(III) durch NO_2 bei der Zersetzung entstehen. Die Lösung von etwa 3 mg $Am(NO_3)_3 \cdot 6\ H_2O$ in 1 m $HClO_4$ zeigte nur das Vorliegen von Am(III) an.

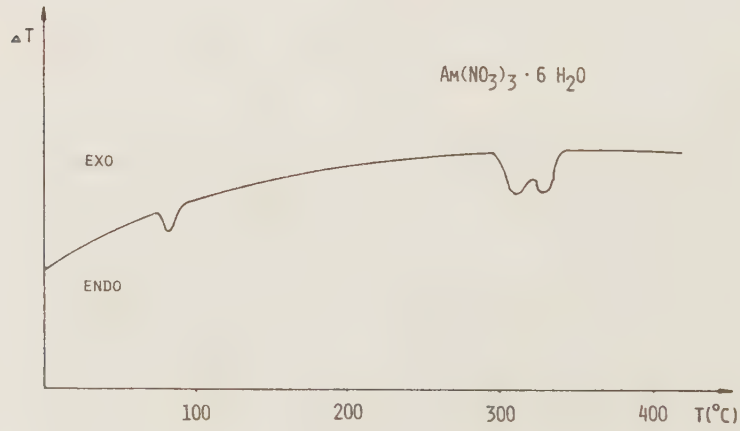


Abb. 15: DTA-Kurve des thermischen Abbaus von $Am(NO_3)_3 \cdot 6\ H_2O$

Tabelle 14: Auswertung der Röntgenaufnahme von $Am(NO_3)_3 \cdot 6\ H_2O$

Θ_{obs}	I/I_o	d_{obs}
4,55	10	9,72
5,23	60	8,46
7,10	80	6,237
7,35	50	6,026
8,08	100	5,485
8,30	10	5,340
8,93	20	4,966
9,40	30	4,720
10,13	10	4,383
12,00	15	3,708
12,60	25	3,534
13,33	25	3,344
13,80	20	3,232
14,95	15	2,988
15,58	15	2,870
16,33	30	2,742
17,03	15	2,632
17,53	10	2,559
19,40	20	2,321
20,73	25	2,178
21,08	50	2,143
21,38	20	2,115
22,03	15	2,055
22,80	15	1,989

5.3.2 Curium-Nitrat, $Cm(NO_3)_3 \cdot x\ H_2O$

5.3.2.1 Präparation von $Cm(NO_3)_3 \cdot x\ H_2O$

Zur Darstellung von Curium-Nitrat wurden jeweils etwa 30 µg Curium-Hydroxid bzw. gealtertes Curium-Oxalat in einem Mikrozentrifugenglas mit 15 µl konz. HNO_3 oder 8 m HNO_3 versetzt. Die Lösung wurde unter der IR-Lampe vorsichtig bis fast zur Trockene eingeengt und mit Luft trocken geblasen.

$$Cm^{3+} + 3\ NO_3^- + x\ H_2O \longrightarrow Cm(NO_3)_3 \cdot x\ H_2O$$

Die so erhaltenen blaßgelben, nicht hygroskopischen Reaktionsprodukte wurden in eine Quarz-Röntgenkapillare eingeschmolzen und von ihnen Pulveraufnahmen angefertigt.

Auf Grund der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmengen konnte weder der Metallgehalt noch der Wassergehalt des $Cm(NO_3)_3 \cdot x\ H_2O$ bestimmt werden. Lediglich die chemische Herkunft weist die vorliegende Verbindung als $Cm(NO_3)_3 \cdot x\ H_2O$ aus. Ebenso wie Curium-Oxalat-10-Hydrat wurde Curium-Nitrat auf Grund der intensiven α-Strahlung innerhalb weniger Stunden röntgenamorph.

Der thermische Abbau von Curium-Nitrat unter Sauerstoff zum CmO_2 gelang bei 330 °C für 6 Stunden, ohne daß ein kurzes Aufheizen auf 750 °C wie beim Curium-Oxalat nötig ist. Beim Erhitzen an Luft auf 780 °C für 4 Stunden bildete sich aus $Cm(NO_3)_3 \cdot x\ H_2O$ kubisches C-Cm_2O_3.

5.3.2.2 Röntgenographische Untersuchung von $Cm(NO_3)_3 \cdot x\ H_2O$

Die Auswertung der Röntgenaufnahme von $Cm(NO_3)_3 \cdot x\ H_2O$ ist aus Tabelle 15 zu ersehen. Beim Vergleich des für Curium-Nitrat erstellten Strichdiagramms mit einer Vielzahl bekannter Lanthaniden-(III)-Nitrat-Hydrate und dem unter 5.3.1.3 charakterisierten $Am(NO_3)_3 \cdot 6\ H_2O$ zeigte sich allenfalls mit $Nd(NO_3)_3 \cdot 4\ H_2O$ (58) eine teilweise Übereinstimmung, siehe Abb. 16. Auf Grund der linienreichen Röntgendiagramme wird für $Cm(NO_3)_3 \cdot x\ H_2O$ und für $Am(NO_3)_3 \cdot 6\ H_2O$ eine monokline oder trikline Struktur vermutet.

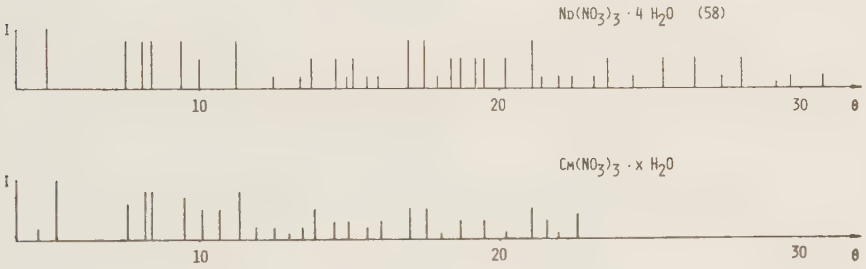


Abb. 16: Strichdiagramme von $Cm(NO_3)_3 \cdot x\ H_2O$ und $Nd(NO_3)_3 \cdot 4\ H_2O$

Tabelle 15: Auswertung der Röntgenaufnahme von $Cm(NO_3)_3 \cdot x\ H_2O$

Θ_{obs}	I/I_o	d_{obs}
4,73	20	9,35
5,30	100	8,35
7,63	60	5,806
8,20	80	5,405
8,43	80	5,258
9,50	70	4,671
10,10	50	4,396
10,68	50	4,160
11,35	80	3,917
11,93	20	3,729
12,53	20	3,553
13,00	10	3,427
13,45	20	3,314
13,85	50	3,220
14,50	30	3,079
14,98	30	2,982
15,60	20	2,867
16,05	30	2,788
16,48	10	2,717
17,00	50	2,637
17,55	50	2,557
18,05	10	2,488
18,68	30	2,407
19,48	30	2,312
20,18	10	2,235
21,05	50	2,146
21,55	30	2,099
21,95	10	2,062
22,58	40	2,008

6. Ternäre Oxide des Curiums

Bisher noch kaum bearbeitet ist die Chemie der ternären Oxide des Curiums. Es werden lediglich $CmAlO_3$ (14), $BaCmO_3$ (35) und ausgesuchte $CmXO_4$-Phasen mit X = P, Nb, Ta und Pa (32)(33) beschrieben. Die spärlichen Kenntnisse über Curium-Mischoxide sollten im Rahmen dieser Arbeit erweitert und daher ein Spektrum verschiedener Curium-Verbindungen vom Typ $CmXO_3$, $CmXO_4$, $Cm_2(XO_4)_3$ und $Cm(XO_4)_3$ dargestellt werden. Auf Grund der mikrochemischen Arbeitstechniken konnte anschließend nur eine röntgenographische Charakterisierung durchgeführt werden.

6.1 Curium-Salze vom Typ $Cm(XO_4)_3$ mit X = Re

Verbindungen des Elements 96 vom Typ $Cm(XO_4)_3$ sind bisher nicht bekannt. Als ein Vertreter dieser Gruppe sollte $Cm(ReO_4)_3$ präpariert und röntgenographisch untersucht werden.

6.1.1 $Cm(ReO_4)_3 \cdot x\ H_2O$

Die Darstellung von hydratisiertem Curium-Perrhenat, $Cm(ReO_4)_3 \cdot x\ H_2O$ sollte vor allem ein Präparationsverfahren für $Cm(ReO_4)_3$ erschließen.

6.1.1.1 Präparation von $Cm(ReO_4)_3 \cdot x\ H_2O$

Zur Synthese von $Cm(ReO_4)_3 \cdot x\ H_2O$ wurde aus 70 µl einer $3{,}6 \cdot 10^{-3}$ molaren Curium-Nitrat-Lösung durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak blaßgelbes Curium-Hydroxid ausgefällt. Der Niederschlag wurde mehrmals mit dest. H_2O gewaschen und im Unterschuß mit 0,01 m $HReO_4$-Lösung (80 µl) versetzt. Der Ansatz wurde unter der IR-Lampe vorsichtig erhitzt, anschließend von nicht gelöstem $Cm(OH)_3$ abzentrifugiert und die blaßgelbe Lösung unter der IR-Lampe eingedampft. Von dem so er-

$$Cm^{3+} + 3\ ReO_4^- + x\ H_2O \xrightarrow{IR} Cm(ReO_4)_3 \cdot x\ H_2O$$

haltenen weißen, schwach hygroskopischen Rückstand, $Cm(ReO_4)_3 \cdot x\ H_2O$ wurde ein Debye-Scherrer-Röntgendiagramm aufgenommen.

6.1.1.2 Röntgenographische Untersuchung von $Cm(ReO_4)_3 \cdot x\ H_2O$

Nach Auswerten der Pulveraufnahme von $Cm(ReO_4)_3 \cdot x\ H_2O$, siehe dazu Tabelle 16, wurde ein Strichdiagramm erstellt. Von den bekannten Aktiniden- und Lanthaniden-Perrhenaten bot sich lediglich $Pu(ReO_4)_3 \cdot H_2O$ (61) zum Vergleich an (Abb. 17). Ausgehend von $Pu(ReO_4)_3 \cdot H_2O$ gelang es, $Cm(ReO_4)_3 \cdot x\ H_2O$ bis auf zwei intensitätsschwache Reflexe vorläufig orthorhombisch zu indizieren. Da wegen der geringen verfügbaren Substanzmenge keine Wasserbestimmung durchgeführt werden konnte, ist der Wassergehalt des Curium-Perrhenat-Hydrats noch offen. In Tabelle 17 sind die Gitterkonstanten von $Cm(ReO_4)_3 \cdot x\ H_2O$ und $Pu(ReO_4)_3 \cdot H_2O$ gegenübergestellt.

Tabelle 16: Röntgenographische Auswertung von $Cm(ReO_4)_3 \cdot x\ H_2O$

θ_{obs}	I/I_o	d_{obs}	d_{cal}	hkl
10,93	20	4,068	-	-
11,48	20	3,875	3,850	004
12,03	100	3,701	3,723	021
12,78	10	3,486	3,441	014
13,70	10	3,255	-	-
14,40	80	3,100	3,107	121
15,63	60	2,862	2,859	015
16,45	10	2,722	2,718	024
17,50	10	2,564	2,567	006
18,25	10	2,462	2,471	203
19,00	10	2,368	2,352	213
20,25	10	2,227	2,230	132
21,35	10	2,118	2,115	017
22,25	10	2,036	2,050	107
23,20	10	1,957	1,956	224
23,98	80	1,897	1,898	206
25,00	10	1,824	1,825	310
25,70	10	1,778	1,777	233
26,45	10	1,731	1,734	207
26,90	10	1,704	1,701	226

Symmetrie: Orthorhombisch (?)

Raumgruppe: ?

a = 5,636 Å ± 0,026 Å

b = 7,674 Å ± 0,036 Å

c = 15,401 Å ± 0,072 Å

V = 666,1 $Å^3$

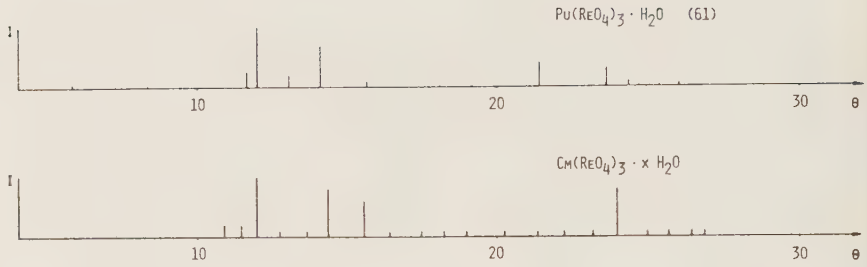


Abb. 17: Vergleich der Strichdiagramme von $Pu(ReO_4)_3 \cdot H_2O$ und $Cm(ReO_4)_3 \cdot x\ H_2O$

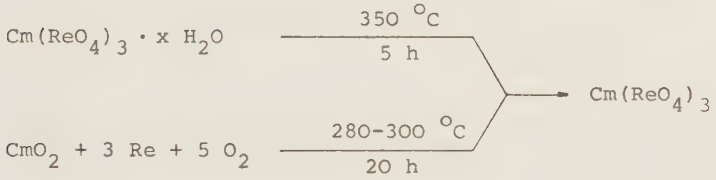
Tabelle 17: Gitterparameter von $Pu(ReO_4)_3 \cdot H_2O$ und $Cm(ReO_4)_3 \cdot x\ H_2O$ im Vergleich

Substanz	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å^3)	Lit.
$Pu(ReO_4)_3 \cdot H_2O$	5,658	7,613	15,367	661,9	(61)
$Cm(ReO_4)_3 \cdot x\ H_2O$	5,636	7,674	15,401	666,1	-

6.1.2 Wasserfreies $Cm_2(ReO_4)_3$

6.1.2.1 Darstellung von wasserfreiem $Cm_2(ReO_4)_3$

Die Synthese von Curium-Perrhenat, $Cm(ReO_4)_3$ sollte auf zwei Reaktionswegen gelingen, zum einen durch thermische Dehydratisierung von $Cm(ReO_4)_3 \cdot x\ H_2O$, zum anderen durch Reaktion von Curium-Dioxid mit Rhenium-Metall und Sauerstoff.



Zur Entwässerung wurde $Cm(ReO_4)_3 \cdot x\ H_2O$ in ein im Vakkum ausgeheiztes Quarzrohr der Fried-Davidson-Apparatur überführt, an Luft langsam auf 350 °C erhitzt und 5 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Das so erhaltene, weiße Reaktionsprodukt wurde röntgenographisch untersucht.

Des weiteren wurden 35 µg CmO_2 und 70 µg Rhenium-Metall †) eingewogen und im FD-Quarzrohr an Luft auf 280 °C bis 300 °C aufgeheizt. Nach einer Reaktionszeit von 20 Stunden wurde von dem weißen Reaktionsprodukt eine Pulveraufnahme angefertigt. Es zeigte sich, daß beide Reaktionen zum gesuchten $Cm(ReO_4)_3$ führten. Bemerkenswert ist bei der zweiten Reaktion, daß bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen eine Reduktion des Cm(IV) zum Cm(III) stattfindet. Es konnte

---

†) Re wurde durch Reduktion von Re_2O_7 mit trockenem Wasserstoff bei 600 °C erhalten; Reinheitsprüfung erfolgte röntgenographisch.

keine Bildung von $Cm(ReO_4)_4$ beobachtet werden. Dieser Befund steht im Einklang mit den Untersuchungen von J. P. Silvestre (61), der bei der Darstellung von $Pu(ReO_4)_3$ und $Am(ReO_4)_3$ ebenfalls eine Reduktion der eingesetzten Aktiniden (als PuO_2 bzw. AmO_2) bei 400 °C feststellte. $Cm(ReO_4)_3$ zersetzt sich bei ca. 650 °C in Cm_2O_3 und Re_2O_7, und ist somit weniger stabil als $Pu(ReO_4)_3$ und $Am(ReO_4)_3$, die sich bei 700 °C bzw. 850 °C zersetzen.

6.1.2.2 Röntgenographische Charakterisierung von wasserfreiem $Cm(ReO_4)_3$

Als Referenz zur Interpretation der von $Cm(ReO_4)_3$ angefertigten Röntgenaufnahmen diente $Am(ReO_4)_3$ (62). Den Vergleich der erstellten Strichdiagramme zeigt Abb. 18, man erkennt deutlich das Vorliegen von Isotypie. Tabelle 18 faßt die Auswertung der Röntgenaufnahmen von $Cm(ReO_4)_3$ zusammen, in Tabelle 19 werden die Gitterparameter von $Cm(ReO_4)_3$ mit den Gitterdaten von Plutonium- und Americium-Perrhenat verglichen. Zwischen Plutonium- und Americium-Perrhenat ist ein Wechsel von der orthorhombischen Struktur zur hexagonalen Struktur der Hochtemperaturmodifikation der Lanthaniden-Perrhenate (63) zu beobachten.

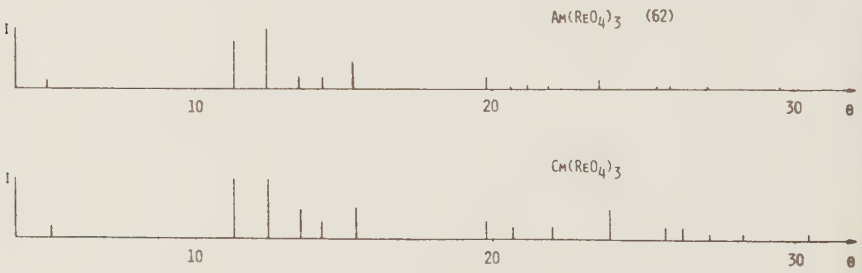


Abb. 18: Vergleich der Strichdiagramme von $Am(ReO_4)_3$ und $Cm(ReO_4)_3$

Tabelle 18: Auswertung der Röntgenaufnahme von $Cm(ReO_4)_3$

θ_{obs}	I/I_o	d_{obs}	d_{cal}	hkl
5,20	20	8,51	8,72	100
11,30	100	3,934	3,931	111
12,45	100	3,576	3,583	201
13,53	50	3,296	3,295	210
14,23	30	3,137	3,147	002
15,40	50	2,903	2,906	300
19,78	30	2,279	2,276	212
20,68	20	2,183	2,179	400
22,03	20	2,056	2,059	401
23,90	50	1,903	1,902	410
25,73	20	1,776	1,777	213
26,30	20	1,740	1,743	500
27,20	10	1,686	1,688	322
28,28	10	1,627	1,628	412
30,45	10	1,521	1,519	511

Symmetrie: Hexagonal, β-$Eu(ReO_4)_3$ Typ

Raumgruppe: ?

a = 10,065 Å ± 0,059 Å

c = 6,294 Å ± 0,037 Å

V = 552,2 $Å^3$

Tabelle 19: Vergleich der Gitterkonstanten von $Pu(ReO_4)_3$, $Am(ReO_4)_3$ und $Cm(ReO_4)_3$

Substanz	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å^3)	Lit.
$Pu(ReO_4)_3$	7,638	11,795	12,156	1095,1	(62)
$Am(ReO_4)_3$	10,11		6,26	554,1	(62)
$Cm(ReO_4)_3$	10,065		6,294	552,2	-

6.2 Curium-Salze vom Typ $Cm_2(XO_4)_3$ mit X = Cr, Mo und W

In der Chemie des Curiums ist bei den Verbindungen vom Typ $Cm_2(XO_4)_3$ bisher nur Curium-Molybdat, $Cm_2(MoO_4)_3$ bekannt (49). Als weitere Vertreter dieser Gruppe sollten $Cm_2(CrO_4)_3$ und $Cm_2(WO_4)_3$ dargestellt und röntgenographisch untersucht werden. Die Strukturdaten von $Cm_2(MoO_4)_3$ sollten durch eine Intensitätsrechnung verfeinert und ergänzt werden.

6.2.1 Versuche zur Darstellung von $Gd_2(CrO_4)_3$ als Referenz für $Cm_2(CrO_4)_3$

Um im System Curium-Sesquioxid, Cm_2O_3, Chrom-Trioxid, CrO_3, und Wasser Untersuchungen durchführen zu können, wurden mit Gadolinium entsprechende Vorversuche unternommen. Ziel war dabei zum einen die Darstellung und röntgenographische und analytische Charakterisierung von $Gd_2(CrO_4)_3 \cdot x\ H_2O$ als Vergleichsverbindung für $Cm_2(CrO_4)_3 \cdot x\ H_2O$. Zum zweiten sollte das präparierte $Gd_2(CrO_4)_3 \cdot x\ H_2O$ mit Hilfe der DTA untersucht und die beim thermischen Abbau erwarteten Verbindungen, wie $Gd_2(CrO_4)_3$, $GdCrO_4$ und $GdCrO_3$ analytisch und röntgenographisch charakterisiert werden. Zusätzlich sollte dadurch ein möglicher Reaktionsweg zur Synthese der entsprechenden Curium-Verbindungen eröffnet werden.

Zur Präparation von hydratisiertem $Gd_2(CrO_4)_3$ wurden 500 µl einer 1 m $Gd(NO_3)_3$-Lösung mit 3 ml H_2O dest. verdünnt und langsam unter ständigem Rühren in eine Lösung aus 750 µl einer 1 m Na_2CrO_4-Lösung und 3 ml H_2O dest. getropft. Das ausgefallene, zitronengelbe Produkt wurde in der Mutterlauge über Nacht gerührt, anschließend vorsichtig abgenutscht und nach dem Waschen mit wenig dest. Wasser an Luft getrocknet.

Leider wiesen die angefertigten Röntgenaufnahmen das so präparierte $Gd_2(CrO_4)_3 \cdot x\ H_2O$ als röntgenamorph aus. Parallel ausgeführte Wasserbestimmungen zeigten einen Kristallwassergehalt von 5 bis 6 Mol an, in der Literatur werden hydratisierte Lanthaniden-Chromate(VI) mit 6 bis 7 Mol Wasser beschrieben (64). Die angefertigten Infrarot-Spektren deuteten ebenfalls auf das Vorliegen von $Gd_2(CrO_4)_3 \cdot x\ H_2O$ hin. Beim thermischen Abbau in der DTA konnte nur die Zersetzung von $GdCrO_4$ zu $GdCrO_3$ bei 715 °C aufgezeichnet werden. Die Wasserabspaltung sowie die Bildung von $Gd_2(CrO_4)_3$ oder von $GdCrO_4$ konnte im Gegensatz zur Literatur nicht beobachtet werden. Da es trotz ausgiebiger Bemühungen nicht gelang, auswertbare Röntgenaufnahmen zu erhalten, wurden die Versuche zur Darstellung und Charakterisierung von $Gd_2(CrO_4)_3 \cdot x\ H_2O$ eingestellt.

Zur Präparation von $Gd_2(CrO_4)_3$ wurde das zitronengelbe $Gd_2(CrO_4)_3 \cdot x\ H_2O$ bei 300 °C an Luft für 8 Stunden entwässert. Auch hier zeigten die angefertigten Pulveraufnahmen ein röntgenamorphes Produkt an, obwohl die Infrarot-Spektren die entstandene ockerfarbene Substanz als $Gd_2(CrO_4)_3$ auswiesen.

Die Versuche zur Darstellung von $Gd_2(CrO_4)_3$ wurden ebenfalls eingestellt, da zum Vergleich mit $Cm_2(CrO_4)_3$ vor allem röntgenographische Daten von Interesse waren. Somit mußte nicht nur auf die Synthese und röntgenographische Charakterisierung von $Cm_2(CrO_4)_3 \cdot x\ H_2O$ und $Cm_2(CrO_4)_3$ verzichtet werden, sondern auch auf einen möglichen Darstellungsweg von $CmCrO_4$ und $CmCrO_3$ über den thermischen Abbau von $Cm_2(CrO_4)_3$ bzw. $Cm_2(CrO_4)_3 \cdot x\ H_2O$. Die Präparation von $CmCrO_4$ und $CmCrO_3$ erfolgte deshalb durch Umsetzung der Oxide bzw. Verglühen der Mischhydroxide, siehe dazu Abschnitt 6.3.4.1 und 6.4.4.

6.2.2 $Cm_2(MoO_4)_3$

6.2.2.1 Präparation von $Cm_2(MoO_4)_3$

Auf der Mikrowaage wurden zur Darstellung von $Cm_2(MoO_4)_3$ 30 µg CmO_2 und 29 µg Ammonium-Heptamolybdat-Tetra-Hydrat, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\ H_2O$ eingewogen und vermischt. Das Reaktionsgemisch wurde in ein Quarzrohr der Fried-Davidson-Apparatur überführt, im Laufe von 3 Stunden auf 750 °C erhitzt und 6 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wurde die Reaktionstemperatur für 6,5 Stunden auf 930 °C erhöht. Bei dieser Festkörperreaktion wird CmO_2 thermisch vollständig zum Cm_2O_3 abgebaut. Das hell-bräunlich-gelbe Produkt wurde röntgenographisch untersucht.

$$14\ CmO_2 + 3\ (NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\ H_2O \xrightarrow[6\ h]{750\ ^\circ C} \xrightarrow[6{,}5\ h]{930\ ^\circ C}$$

$$7\ Cm_2(MoO_4)_3 + 18\ NH_3 + 21\ H_2O + 3{,}5\ O_2$$

6.2.2.2 Röntgenographische Charakterisierung von $Cm_2(MoO_4)_3$

Das nach Auswerten der Debye-Scherrer-Pulveraufnahmen von $Cm_2(MoO_4)_3$ (siehe Tabelle 20) erstellte Strichdiagramm ist aus Abb. 19 ersichtlich. Der Vergleich mit dem Strichdiagramm von α-$Am_2(MoO_4)_3$ (65) zeigt deutlich das Vorliegen von Isotypie an. $Cm_2(MoO_4)_3$ kristallisiert demnach tetragonal im Gitter des Scheelit. Von einer monoklinen Überstruktur konnte im Gegensatz zum α-$Am_2(MoO_4)_3$ keiner der äußerst intensitätsschwachen Reflexe beobachtet werden. Ausgehend vom Scheelit, $CaWO_4$, sind im $Cm_2(MoO_4)_3$ nur 2/3 der vorhan-

Tabelle 20: Auswertung der Röntgenaufnahme von $Cm_2(MoO_4)_3$

θ_{obs}	I_{obs}	I_{cal}	d_{obs}	d_{cal}	hkl
9,25	10	4	4,796	4,776	101
14,33	100	100	3,115	3,116	112
15,55	20	17	2,876	2,874	004
17,10	30	22	2,622	2,625	200
19,60	5	4	2,298	2,301	211
22,60	10	4	2,006	2,002	213
23,40	50	28	1,941	1,938	204
24,55	20	12	1,855	1,856	220
26,85	30	17	1,707	1,703	116
28,90	30	28	1,595	1,595	312
29,60	10	13	1,561	1,559	224
37,78	20	8 13	1,258	1,260 1,255	208 316

Symmetrie: Tetragonal, Scheelit-Typ

Raumgruppe: $I4_1/a\text{-}C_{4h}^6$ (Nr. 88)

a = 5,250 Å ± 0,007 Å

c = 11,496 Å ± 0,016 Å

V = 316,9 $Å^3$

Z = 4, bezogen auf $(Cm_{2/3}\ \square_{1/3})\ MoO_4$

D_x = 6,76 $g \cdot cm^{-3}$

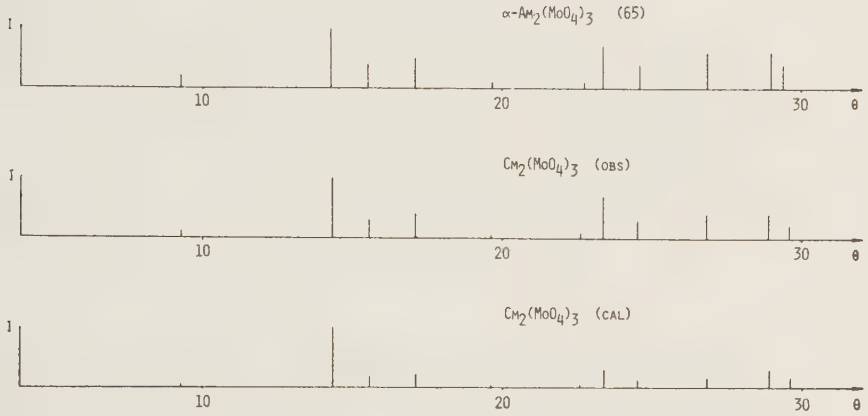


Abb. 19: Vergleich der Strichdiagramme von α-$Am_2(MoO_4)_3$, $Cm_2(MoO_4)_3$ (obs) und $Cm_2(MoO_4)_3$ (cal)

denen Kationen-Gitterplätze von Cm^{3+} besetzt. Die Leerstellen sind statistisch über das Gitter verteilt, die Schreibweise $(Cm_{2/3}\square_{1/3})\ MoO_4$ trifft die Verhältnisse exakter. Die Besetzung der Elementarzelle von $(Cm_{2/3}\square_{1/3})\ MoO_4$ faßt Tabelle 21 zusammen, der Ursprung liegt dabei im Symmetriezentrum. Die Sauerstoff-Parameter x, y und z konnten für $Cm_2(MoO_4)_3$, unter Berücksichtigung der Ergebnisse für α-$Nd_2(MoO_4)_3$ (66), mit Hilfe von SHELX-76 ermittelt werden. Unter Verwendung von isotropen Temperaturfaktoren betrug der R-Wert 0,072, wobei $R = \sum ||F_{obs}|-|F_{cal}|| \div \sum |F_{obs}|$ ist. Wie aus Abb. 19 ersichtlich ist, stimmen die berechneten Intensitäten gut mit den experimentell beobachteten Werten von $Cm_2(MoO_4)_3$ überein.

Tabelle 21: Besetzung der Punktlagen in $(Cm_{2/3}\square_{1/3})\ MoO_4$

Atom	Punktlage	Parameter		
		x	y	z
2/3 Cm	4 b	0,0	0,250	0,625
Mo	4 a	0,0	0,250	0,125
O	16 f	0,138	0,997	0,198

Jedes Cm-Atom ist im $Cm_2(MoO_4)_3$ von einem leicht verzerrten Sauerstoff-Dodecaeder umgeben, die Atomabstände Cm-O sind in Tabelle 22 den Abständen Am-O aus α-$Am_2(MoO_4)_3$ gegenübergestellt. Die Ursache für die größere Differenz der rechnerisch ermittelten Curium-Sauerstoff Abstände im Vergleich zu den Americium-Sauerstoff Abständen liegt wohl beim $Cm_2(MoO_4)_3$ in der Verwendung von Pulverdaten für die Intensitätsrechnung. Tabelle 22 enthält zusätzlich noch die Gitterkonstanten von α-$Am_2(MoO_4)_3$ und $Cm_2(MoO_4)_3$. Eine dem orthorhombisch kristallisierenden β-$Am_2(MoO_4)_3$ (67) entsprechende Curiumverbindung konnte bis etwa 1000 °C nicht beobachtet werden.

Tabelle 22: Strukturdaten von α-$Am_2(MoO_4)_3$ und $Cm_2(MoO_4)_3$ im Vergleich

Substanz	a(Å)	c(Å)	V(Å^3)	Atomabstände An-O (Å)		Lit.
α-$Am_2(MoO_4)_3$	5,247	11,542	317,8	2,464	2,483	(66)
$Cm_2(MoO_4)_3$	5,250	11,496	316,9	2,449	2,519	-

6.2.3 $Cm_2(WO_4)_3$

6.2.3.1 Darstellung von $Cm_2(WO_4)_3$

Zur Synthese von $Cm_2(WO_4)_3$ durch Festkörperreaktion wurden 70 µg CmO_2 und 88 µg WO_3 auf der Mikrowaage eingewogen und in ein Quarzrohr der Fried-Davidson-Apparatur überführt. Der gut durchmischte Ansatz wurde für 24 Stunden auf 890 °C

$$2\ CmO_2 + 3\ WO_3 \xrightarrow[24\ h]{890\ ^\circ C} Cm_2(WO_4)_3 + 0{,}5\ O_2$$

erhitzt, wobei CmO_2 thermisch vollständig zum Cm_2O_3 abgebaut wird. Von dem resultierenden, hellgelben Reaktionsprodukt wurde sofort ein Debye-Scherrer-Röntgendiagramm aufgenommen.

6.2.3.2 Röntgenographische Charakterisierung von $Cm_2(WO_4)_3$

Die Auswertung der Pulveraufnahmen von $Cm_2(WO_4)_3$ ist aus Tabelle 23 ersichtlich. Das erhaltene Strichdiagramm wurde mit dem Linienmuster von α-$Am_2(WO_4)_3$ (65) verglichen, Abb. 20 zeigt deutlich das Vorliegen von Isotypie an. $Cm_2(WO_4)_3$ kristallisiert demnach ebenso wie α-$Am_2(WO_4)_3$ monoklin im Gitter des α-$Eu_2(WO_4)_3$ (68), Raumgruppe C2/c (Nr. 15). Bei 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle besetzen die Curium-Atome die allgemeine Punktlage 8 (f). Von den 12 Wolfram-Atomen sind 8 W_1 in (f) und 4 W_2 in (e) verteilt, die 48 Sauerstoff-Atome besetzen ebenfalls die allgemeine Punktlage 8 (f). Die für die Intensitätsrechnung mit LAZY PULVERIX ausgewählten Parameter x, y und z sind in Tabelle 24 zusammengestellt, ihre Auswahl orientierte sich an den Berechnungen für α-$Eu_2(WO_4)_3$. Eine gute Übereinstimmung der experi-

Tabelle 23: Röntgenographische Auswertung von $Cm_2(WO_4)_3$

θ_{obs}	I_{obs}	I_{cal}	d_{obs}	d_{cal}	hkl
7,33	10	12	6,04	6,14	$11\bar{1}$
8,23	10	18	5,385	5,409	002
9,35	10	2	4,745	4,775	$11\bar{2}$
12,30	10	15	3,619	3,601	112
12,50	20	16	3,562	3,574	$11\bar{3}$
13,03	10	6	3,420	3,406	130
13,95	100	100	3,198	3,208	$22\bar{1}$
14,40	10	2	3,100	3,114	131
14,68	80	80	3,043	3,059	023
15,53	50	30	2,880	2,889	040
16,20	10	6	2,763	2,768	221
16,65	10	6	2,690	2,690	$13\bar{3}$
17,05	30	19	2,629	2,622	$20\bar{4}$
17,55	10	3	2,557	2,548	042
17,95	10	9 6	2,501	2,496 2,490	$31\bar{1}$ $31\bar{2}$
20,03	10	3	2,251	2,255	043
20,83	10	3	2,168	2,162	$31\bar{4}$
21,30	10	2 1	2,122	2,127 2,121	$33\bar{2}$ $24\bar{3}$
23,05	10	3 3	1,969	1,973 1,969	$15\bar{2}$ $15\bar{3}$
23,35	70	23 23	1,945	1,952 1,941	$24\bar{2}$ $24\bar{4}$
23,65	10	3	1,922	1,923	331
24,23	20	6	1,879	1,876	$11\bar{6}$
25,28	20	7	1,806	1,803	006
26,58	30	15	1,723	1,723	$26\bar{1}$
26,98	20	11	1,699	1,699	063
28,13	30	11	1,635	1,637	421
28,73	30	12	1,604	1,604	$44\bar{2}$
29,40	20	6	1,570	1,566	$22\bar{7}$

Fortsetzung von Tabelle 23

Symmetrie: Monoklin, α-$Eu_2(WO_4)_3$ Typ

Raumgruppe: $C2/c\text{-}C_{2h}^6$ (Nr. 15)

a = 7,714 Å ± 0,031 Å

b = 11,556 Å ± 0,046 Å

c = 11,450 Å ± 0,045 Å

β = 109,14 °

V = 964,3 $Å^3$

Z = 4

D_x = 8,48 $g \cdot cm^{-3}$

Tabelle 24: Für die Intensitätsrechnung von $Cm_2(WO_4)_3$ verwendete Atomkoordinaten

Atom	Punktlage	Parameter		
		x	y	z
Cm	8 f	0,334	0,377	0,407
W_1	8 f	0,145	0,394	0,051
W_2	4 e	0,0	0,132	0,250
O_1	8 f	0,161	0,045	0,221
O_2	8 f	0,132	0,208	0,388
O_3	8 f	0,222	0,320	0,195
O_4	8 f	0,359	0,450	0,038
O_5	8 f	0,053	0,459	0,423
O_6	8 f	0,448	0,241	0,058

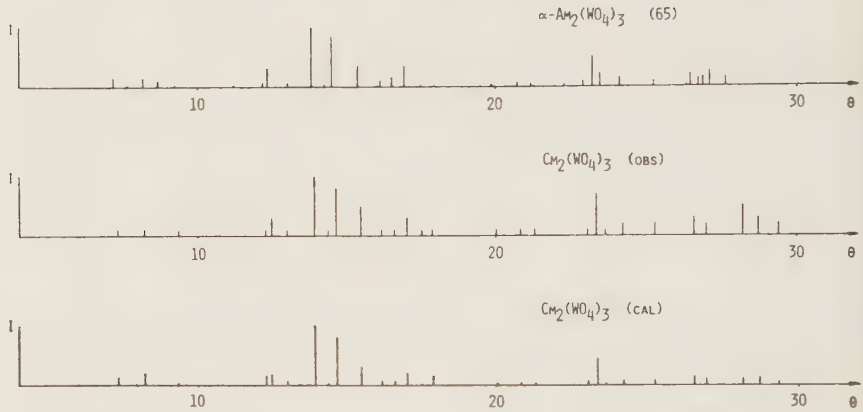


Abb. 20: Vergleich der Strichdiagramme von α-$Am_2(WO_4)_3$, $Cm_2(WO_4)_3$ (obs) und $Cm_2(WO_4)_3$ (cal)

mentell beobachteten Intensitätsdaten mit den berechneten Werten zeigt Abb. 20.

$Cm_2(WO_4)_3$ ist strukturell mit $Cm_2(MoO_4)_3$ verwandt, da Curium-Wolframat sich auch mit einer pseudo-tetragonalen Subzelle beschreiben läßt. Beim $Cm_2(WO_4)_3$ sind aber die CmO_8-Polyeder im Gegensatz zum $Cm_2(MoO_4)_3$ so stark verzerrt, daß die monokline Überstruktur deutlich zum Vorschein tritt. Ein Vergleich der Gitterkonstanten von α-$Am_2(WO_4)_3$ und $Cm_2(WO_4)_3$ findet sich in Tabelle 25.

Tabelle 25: Vergleich der kristallographischen Daten von α-$Am_2(WO_4)_3$ und $Cm_2(WO_4)_3$

Substanz	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(°)	V(Å^3)	Lit.
α-$Am_2(WO_4)_3$	7,733	11,593	11,507	109,63	971,6	(65)
$Cm_2(WO_4)_3$	7,714	11,556	11,450	109,14	964,3	-

6.3 Curium-Verbindungen vom Typ $CmXO_4$ mit X = P, As, V und Cr

In der Festkörperchemie des Curiums sind bisher wenige Phasen vom Typ $CmXO_4$ bekannt, so $CmNbO_4$, $CmTaO_4$, $CmPO_4$ und $CmPaO_4$ (32)(33). Für $CmAsO_4$ (49) sollten genauere Strukturparameter ermittelt, für $CmVO_4$(49) eine Intensitätsrechnung durchgeführt werden. Im Rahmen der Arbeiten zur Darstellung von $CmCrO_3$ gelang die Präparation von $CmCrO_4$. Schließlich glückte auch die Synthese von $CmPO_4 \cdot 0...0{,}5\ H_2O$.

6.3.1 $CmPO_4 \cdot 0...0{,}5\ H_2O$

Die Bemühungen, ein den Lanthaniden und Aktiniden entsprechendes hydratisiertes Curium-Phosphat, $CmPO_4 \cdot 0...0{,}5\ H_2O$ darzustellen und zu charakterisieren, waren bisher vergebens (69)(70)(49). Dieses Problem sollte daher erneut aufgegriffen werden. Wie frühere Versuche bereits zeigten, sollten die besten Kristallisationsergebnisse mit einem hydrothermalen Darstellungsverfahren zu erzielen sein.

6.3.1.1 Präparation von $CmPO_4 \cdot 0...0{,}5\ H_2O$

Zur Darstellung von $CmPO_4 \cdot 0...0{,}5\ H_2O$ wurden 50 µl einer $3{,}6 \cdot 10^{-3}$ molaren Curium-Nitrat-Lösung im Mikrozentrifugenglas mit 30 µl einer 0,1 m $(NH_4)H_2PO_4$-Lösung versetzt. Um das hydratisierte $CmPO_4$ auszufällen, wurde die vorhandene Säure vorsichtig mit Ammoniak neutralisiert. Der erhaltene,

$$Cm^{3+} + H_2PO_4^- + 2\ NH_3 + x\ H_2O \longrightarrow CmPO_4 \cdot x\ H_2O + 2\ NH_4^+$$

gelblich-weiße Niederschlag wurde mit destilliertem Wasser neutral gewaschen und anschließend feucht in ein Quarzrohr (Innendurchmesser 1,5 mm, Länge 40 mm) überführt. Das Quarzrohr wurde zur Hälfte mit dest. Wasser gefüllt, mit Hilfe eines Mikrogebläsebrenners zugeschmolzen und als Berstschutz in ein entsprechendes Duran-Glasrohr eingeschmolzen. Zur hydrothermalen Behandlung des hydratisierten Curium-Phosphats wurde das Quarzrohr in einen Autoklaven gestellt und für 16 Stunden auf 150 °C aufgeheizt. Nach Abkühlen und Öffnen des Quarzrohres wurde das blaßgelbe Produkt in ein Mikrozentrifugenglas transferiert. Das überstehende Wasser wurde abpipettiert, das hydratisierte $CmPO_4$ einmal mit absolutem Aceton gewaschen und mit Luft vorsichtig trocken geblasen. Von der feinkörnigen Substanz wurde sofort eine Röntgenaufnahme nach Debye-Scherrer angefertigt.

6.3.1.2 Röntgenographische Untersuchung von $CmPO_4 \cdot 0...0{,}5\ H_2O$

Obwohl das isolierte $CmPO_4 \cdot 0...0{,}5\ H_2O$ im Mikroskop kristallin erschien, zeigten die aufgenommenen Röntgendiagramme nur diffuse, stark verbreiterte Interferenzen. Die hohe α-Aktivität des Cm-244 spielt offensichtlich eine der Kristallisation von $CmPO_4 \cdot 0...0{,}5\ H_2O$ entgegengerichtete Rolle. Daher weisen auch die bei der Auswertung der Röntgenaufnahmen von $CmPO_4 \cdot 0...0{,}5\ H_2O$ errechneten Gitterkonstanten eine relativ große Standardabweichung auf, siehe Tabelle 26. Das Vorliegen von Isotypie des $CmPO_4 \cdot 0...0{,}5\ H_2O$ mit der entsprechenden Americium- (70) und Neodymverbindung (71) bestätigt Abb. 21 durch Übereinstimmung der Linienfolge. In Tabelle 27 ist ein Vergleich der Gitterparameter der bisher bekannten hydratisierten Phosphate der Aktiniden, $AnPO_4 \cdot 0...0{,}5\ H_2O$ zu finden. Für das Auftreten von monoklinem $CmPO_4$ konnten bei den gewählten Darstellungsbedingungen keine Anzeichen gefunden werden.

Tabelle 26: Auswertung der Röntgenaufnahme von $CmPO_4 \cdot 0...0{,}5\ H_2O$

θ_{obs}	I/I_o	d_{obs}	d_{cal}	hkl
7,60	30	5,829	6,062	100
10,10	60	4,396	4,397	101
12,90	30	3,453	3,500	110
14,50	100	3,079	3,069	111
15,85	100	2,823	2,826	102
18,93	50	2,376	2,359	112
21,00	40	2,151	2,157	211
21,35	70	2,117	2,130	003
24,45	60	1,863	1,862	212
25,10	30	1,817	1,819	113
26,15	20	1,749	1,750	220
26,73	30	1,714	1,708	302

Symmetrie: Hexagonal, $LaPO_4 \cdot 0...0{,}5\ H_2O$ Typ

Raumgruppe: $P6_222\text{-}D_6^4$ (Nr. 180)

a = 7,00 Å ± 0,08 Å

c = 6,39 Å ± 0,07 Å

V = 271,1 $Å^3$

Z = 3

D_x = 6,39 $g \cdot cm^{-3}$

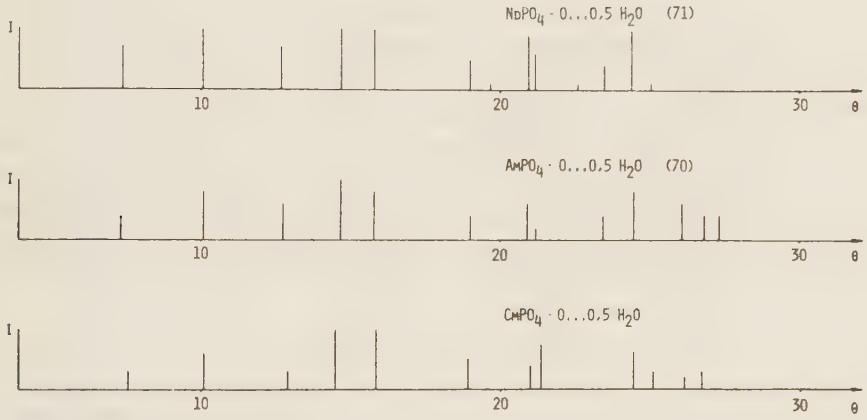


Abb. 21: Strichdiagramme von $NdPO_4 \cdot 0...0{,}5\ H_2O$, $AmPO_4 \cdot 0...0{,}5\ H_2O$ und $CmPO_4 \cdot 0...0{,}5\ H_2O$ im Vergleich

Tabelle 27: Zusammenstellung der Gitterparameter von $AnPO_4 \cdot 0...0{,}5\ H_2O$ mit An = Ac, Pu, Am und Cm

Substanz	a (Å)	c (Å)	V (Å^3)	D_x ($g \cdot cm^{-3}$)	Lit.
$AcPO_4 \cdot 0...0{,}5\ H_2O$	7,21	6,64	298,9	5,48	(72)
$PuPO_4 \cdot 0...0{,}5\ H_2O$	7,011	6,401	272,5	6,27	(73)
$AmPO_4 \cdot 0...0{,}5\ H_2O$	6,99	6,39	270,4	6,35	(70)
$CmPO_4 \cdot 0...0{,}5\ H_2O$	7,00	6,39	271,1	6,39	-

6.3.2 $CmAsO_4$

6.3.2.1 Darstellung von $CmAsO_4$

Zur Präparation von $CmAsO_4$ wurden 30 µl einer $3{,}6 \cdot 10^{-3}$ molaren Cm^{3+}-Stammlösung mit 20 µl 0,1 m $(NH_4)_2HAsO_4$-Lösung versetzt. Nach vorsichtiger Neutralisation der freiwerdenden Säure durch Ammoniak fiel ein weißer, voluminöser Niederschlag aus. Er wurde viermal mit dest. H_2O und einmal mit

$$Cm^{3+} + HAsO_4^{2-} \longrightarrow CmAsO_4 + H^+$$

Aceton gewaschen und unter der IR-Lampe getrocknet. Das weiße Produkt wurde anschließend in ein Quarzrohr der Fried-Davidson-Apparatur gegeben und langsam an Luft erhitzt. Im Laufe von 90 Minuten wurde die Reaktionstemperatur auf 950 °C gesteigert und für 4 Stunden gehalten. Nach dem Abkühlen wurde das blaßgelbe Reaktionsprodukt röntgenographisch untersucht.

6.3.2.2 Röntgenographische Charakterisierung von $CmAsO_4$

Curium-Arsenat kristallisiert ebenso wie $PuAsO_4$ und $AmAsO_4$ (70) monoklin im Gitter des Monazit. Dies wird deutlich beim Vergleich der Strichdiagramme der Arsenate von Plutonium, Americium und Curium, siehe Abb. 22. Tabelle 28 faßt die Auswertung der Röntgenaufnahmen von $CmAsO_4$ zusammen. Die Gegenüberstellung der kristallographischen Daten für die bekannten Aktiniden-(III)-Arsenate dokumentiert sehr deutlich die Aktinidenkontraktion vom Plutonium über Americium zum Curium, siehe Tabelle 29.

Tabelle 28: Auswertung der Röntgenaufnahme von $CmAsO_4$

θ_{obs}	I/I_o	d_{obs}	d_{cal}	hkl
9,30	10	4,770	4,807 4,731	110 011
10,40	20	4,270	4,252	$\bar{1}11$
12,65	20	3,520	3,530 3,519	111 020
13,54	70	3,293	3,291	200
14,40	100	3,100	3,103	120
14,93	20	2,992	2,987 2,981	$\bar{2}11$ 210
15,30	100	2,921	2,932 2,909	$\bar{1}12$ 012
16,80	40	2,667	2,668 2,665	$\bar{2}02$ 121
17,98	20	2,497	2,495 2,485	$\bar{2}12$ 211
20,55	20	2,196	2,202 2,202 2,194	$\bar{1}03$ 031 300
20,93	10	2,158	2,156	$\bar{3}11$
21,28	10	2,124	2,126 2,120	$\bar{2}22$ 221
23,13	40	1,962	1,960	212
23,92	40	1,901	1,905 1,897	$\bar{3}21$ $\bar{1}32$
24,40	20	1,866	1,867 1,862	$\bar{1}23$ 320
24,98	10	1,825	1,822 1,822	113 023
25,50	30	1,791	1,791	$\bar{3}22$
26,20	30	1,746	1,747	132
26,95	10	1,701	1,700	140
27,75	30	1,656	1,655	$\bar{1}04$
28,55	30	1,613	1,613	$\bar{2}04$
28,90	10	1,595	1,597	004
29,20	10	1,580	1,580	312

Fortsetzung von Tabelle 28

Symmetrie: Monoklin, Monazit-Typ

Raumgruppe: $P2_1/n\text{-}C_{2h}^5$ (Nr. 14)

a = 6,823 Å ± 0,009 Å

b = 7,036 Å ± 0,009 Å

c = 6,621 Å ± 0,009 Å

β = 105,19 °

V = 306,7 $Å^3$

Z = 4

D_x = 8,29 $g \cdot cm^{-3}$

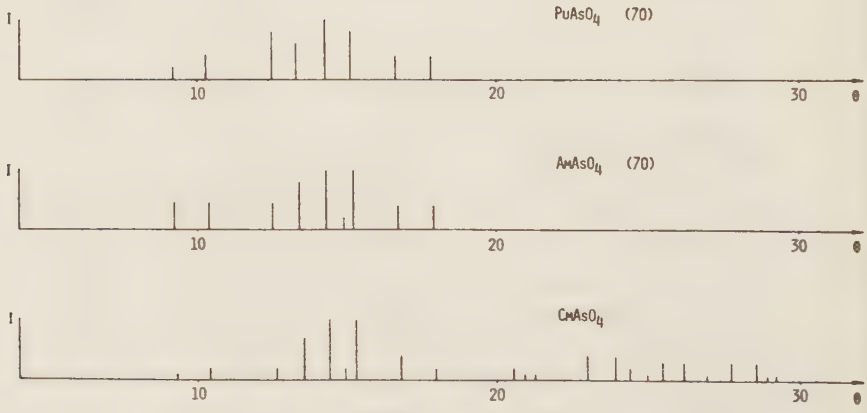


Abb. 22: Strichdiagramme von $PuAsO_4$, $AmAsO_4$ und $CmAsO_4$ im Vergleich

Tabelle 29: Zusammenstellung der kristallographischen Daten der Arsenate von Plutonium(III), Americium(III) und Curium(III)

Substanz	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(°)	V(Å^3)	D_x ($g \cdot cm^{-3}$)	Lit.
$PuAsO_4$	6,92	7,09	6,66	105,45	315,0	7,97	(70)
$AmAsO_4$	6,89	7,06	6,62	105,50	310,3	8,13	(70)
$CmAsO_4$	6,823	7,036	6,621	105,19	306,7	8,29	-

Interessant erscheint das Vorliegen der monoklinen Struktur für $CmAsO_4$ noch aus einem anderen Aspekt. Bei den Lanthaniden sind für die Arsenate zwei verschiedene Strukturtypen bekannt, Lanthan bis Neodym kristallisieren im monoklinen Monazit-Gitter, Promethium bis Lutetium besitzen die tetragonale Zirkon-Struktur (74)(71). Die kristallographischen Daten zeigen, daß Curium eher als chemisches Homologes des Neodyms als des Promethiums anzusehen ist. Für Berkelium-Arsenat, $BkAsO_4$ wird somit das tetragonale Zirkon-Gitter vorausgesagt.

6.3.3 $CmVO_4$

6.3.3.1 Präparation von $CmVO_4$

Die Synthese von $CmVO_4$ gelang durch Festkörperreaktion von CmO_2 und NH_4VO_3. Auf der Mikrowaage wurden dazu 74 µg CmO_2 und 31 µg NH_4VO_3 eingewogen, in ein Quarzrohr der Fried-Davidson-Apparatur überführt und innerhalb von 2 Stunden auf 650 °C aufgeheizt. Nach 7 Stunden wurde die Reaktions-

$$2\ CmO_2 + 2\ NH_4VO_3 \longrightarrow 2\ CmVO_4 + 2\ NH_3 + H_2O + 0{,}5\ O_2$$

temperatur auf 930 °C erhöht und für 8 Stunden gehalten. Das isolierte, bräunlich-honiggelbe Reaktionsprodukt wurde anschließend röntgenographisch untersucht.

6.3.3.2 Röntgenographische Charakterisierung von $CmVO_4$

Die Auswertung des Debye-Scherrer-Pulverdiagramms von $CmVO_4$ ist in Tabelle 30 wiedergegeben. Aus dem Vergleich des für $CmVO_4$ erstellten Strichdiagramms mit der Linienfolge von $AmVO_4$ (70) ist das Vorliegen von Isotypie ersichtlich, siehe Abb. 23. $CmVO_4$ kristallisiert demnach ebenso wie $AmVO_4$ und die Vanadate(V) der dreiwertigen Lanthaniden von Cer bis Lutetium (74) tetragonal im Gitter des Zirkons, Raumgruppe $I4_1/amd$ (Nr. 141). Bei 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle besetzen die Curium-Atome die spezielle Punktlage 4 (a), die Vanadium-Atome die spezielle Punktlage 4 (b) und die Sauerstoff-Atome die allgemeine Punktlage 16 (h). Die Sauerstoff-Parameter x und z konnten für $CmVO_4$, unter Berücksichtigung der Daten für die Lanthaniden-Vanadate(V) (75), mit Hilfe von SHELX-76 ermittelt werden. Bei Verwendung iso-

Tabelle 30: Auswertung der Röntgenaufnahme von $CmVO_4$

θ_{obs}	I_{obs}	I_{cal}	d_{obs}	d_{cal}	hkl
9,18	30	62	4,835	4,817	101
12,23	60	100	3,641	3,645	200
15,38	30	30	2,908	2,907	211
16,45	100	80	2,722	2,724	112
17,38	30	26	2,581	2,577	220
19,85	40	18	2,270	2,273	301
22,05	30	12	2,053	2,052	103
23,63	30	18	1,924	1,928	321
24,33	100	62	1,871	1,872	312
24,95	30	16	1,828	1,823	400
25,60	20	10	1,784	1,788	213
28,20	20	16	1,631	1,630	420
28,68	20	4 4	1,606	1,606 1,604	303 004
30,65	40	17	1,512	1,515	332
31,65	40	4 13	1,469	1,469 1,468	323 204
32,80	20	2 7	1,423	1,422 1,422	501 431
34,40	40	5 12	1,364	1,363 1,362	413 224
36,20	40	16	1,305	1,306	512
39,80	20	3 2 6	1,204	1,205 1,205 1,204	433 503 404

Symmetrie: Tetragonal, Zirkon-Typ

Raumgruppe: $I4_1/amd\text{-}D_{4h}^{19}$ (Nr. 141)

a = 7,290 Å ± 0,013 Å

c = 6,417 Å ± 0,012 Å

V = 341,0 $Å^3$

Z = 4

D_x = 6,99 $g \cdot cm^{-3}$

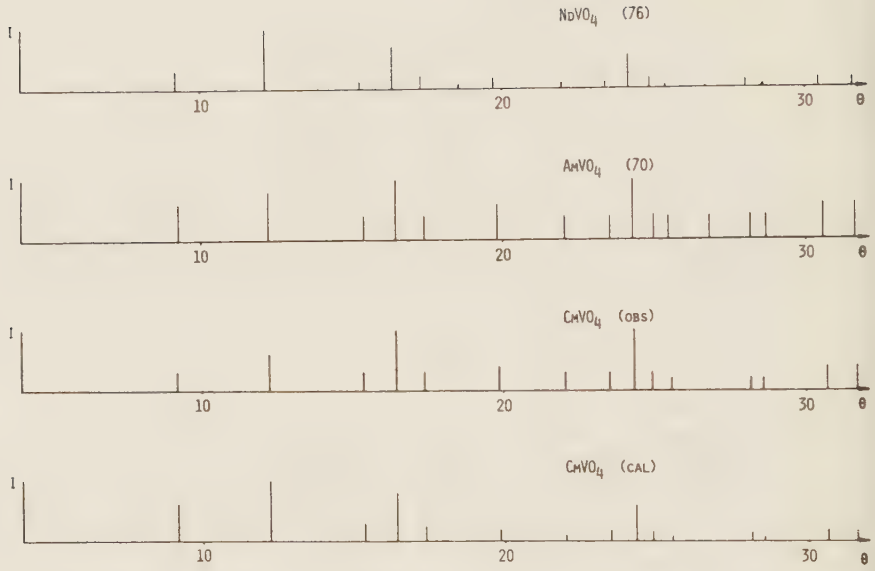


Abb. 23: Vergleich der Strichdiagramme von $NdVO_4$ und $AmVO_4$ mit den Linienmustern von $CmVO_4$ (obs) und $CmVO_4$ (cal)

troper Temperaturfaktoren betragen die Parameter x = 0,437 und z = 0,212 (der Ursprung der Elementarzelle liegt im Symmetriezentrum), der R-Wert ergab sich zu R = 0,074. Wie aus Abb. 23 ersichtlich ist, weichen die für $CmVO_4$ über LAZY PULVERIX errechneten Intensitätsdaten leicht von den für $AmVO_4$ und $CmVO_4$ beobachteten Daten ab, ähneln aber den Werten von $NdVO_4$ (76). Die Gründe für dieses Verhalten konnten nicht geklärt werden, eventuell liegt bei den Aktiniden-Vanadaten(V) eine andere Besetzung der Punktlagen vor. Aufschluß darüber können aber nur Einkristalluntersuchungen geben. Im vorläufigen CmO_8-Koordinationspolyeder ergeben sich 2 verschiedene Cm-O Abstände zu 2,347 Å und 2,560 Å. Zur graphischen Darstellung des CmO_8-Koordinationspolyeders

siehe Abb. 24. Tabelle 31 enthält die Gitterparameter der bisher bekannten Aktiniden-Vanadate(V).

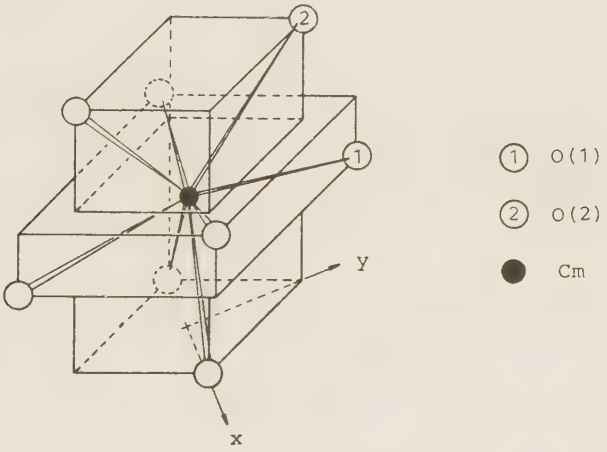


Abb. 24: CmO_8-Koordinationspolyeder in $CmVO_4$, wobei die Abstände Cm-O(1) = 2,347 Å und Cm-O(2) = 2,560 Å betragen

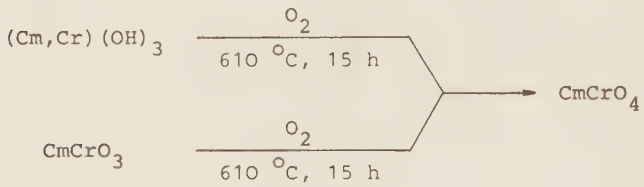
Tabelle 31: Strukturdaten von $AmVO_4$ und $CmVO_4$ im Vergleich

Substanz	a(Å)	c(Å)	c/a	V(Å^3)	D_x ($g \cdot cm^{-3}$)	Lit.
$AmVO_4$	7,31	6,42	0,878	343,1	6,89	(70)
$CmVO_4$	7,290	6,417	0,880	341,0	6,99	-

6.3.4 $CmCrO_4$

6.3.4.1 Synthese von $CmCrO_4$

Wie durch Vorversuche mit $SmCrO_4$ ermittelt, sollte $CmCrO_4$ durch Oxidation eines Mischhydroxides $(Cm,Cr)(OH)_3$ darstellbar sein. Zusätzlich ist die Präparation von $CmCrO_4$ durch die Oxidation von $CmCrO_3$ denkbar.



Zur Synthese von $CmCrO_4$ wurden 50 µl einer $3,6 \cdot 10^{-3}$ molaren $Cm(NO_3)_3$-Lösung mit 19,4 µl 0,01 m $Cr(NO_3)_3$-Lösung versetzt und in der Hitze durch Zusatz von 7 m Ammoniak die Hydroxide ausgefällt. Der hellgrüne Niederschlag wurde mehrmals mit destilliertem Wasser und Methanol gewaschen und unter der IR-Lampe getrocknet. Das Mischhydroxid $(Cm,Cr)(OH)_3$ wurde anschließend in ein Quarzrohr der Fried-Davidson-Apparatur überführt und langsam unter Sauerstoff auf 610 °C erhitzt. Das nach einer Reaktionsdauer von 15 Stunden erhaltene, dunkelgrüne Produkt wurde röntgenographisch untersucht.

Da $CmCrO_3$ nur neben Cr_2O_3 dargestellt werden konnte, siehe Abschnitt 6.4.4, wurde auf die Durchführung der zweiten Darstellungsmethode für $CmCrO_4$ verzichtet.

6.3.4.2 Röntgenographische Untersuchung von $CmCrO_4$

Die Auswertung der von $CmCrO_4$ angefertigten Pulverdiagramme zeigte, daß das Reaktionsprodukt mit Cr_2O_3 verunreinigt war. Es gelang nicht, $CmCrO_4$ rein darzustellen. Die dem $CmCrO_4$ zugeschriebenen Linien gibt Tabelle 32 wieder, einen Vergleich des erstellten Strichdiagramms mit den Linienlagen von $NdCrO_4$ (77) zeigt Abb. 25. Da das Vorliegen von Cr_2O_3 neben $CmCrO_4$ offensichtlich keinen Einfluß auf die Gitterparameter von $CmCrO_4$ hat, darf angenommen werden, daß $CmCrO_4$ ebenso wie die Lanthaniden-Chromate(V) (74) tetragonal im Gitter des Zirkon kristallisiert. Nachdem $CmCrO_4$ das bisher einzige Aktiniden-Chromat(V) ist, stellt Tabelle 33 die Gitterparameter von $CmCrO_4$ den Daten der Chromate(V) von Neodym, Promethium und Samarium gegenüber.

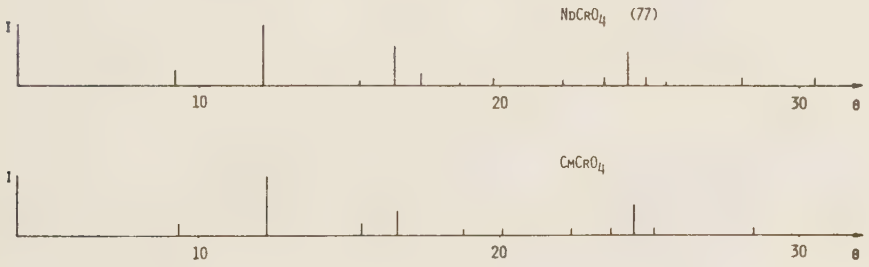


Abb. 25: Linienmuster von $CmCrO_4$ und $NdCrO_4$ im Vergleich

Tabelle 32: Auswertung der Röntgenaufnahme von $CmCrO_4$

θ_{obs}	I/I_o	d_{obs}	d_{cal}	hkl
9,33	20	4,755	4,775	101
12,28	100	3,624	3,621	200
15,43	20	2,897	2,885	211
16,58	40	2,702	2,699	112
18,78	10	2,395	2,388	202
20,10	10	2,243	2,256	301
22,40	10	2,023	2,032	103
23,73	10	1,916	1,915	321
24,50	50	1,859	1,858	312
25,18	10	1,812	1,810	400
28,50	10	1,616	1,619	420
31,85	10	1,461	1,457	323

Symmetrie: Tetragonal, Zirkon-Typ

Raumgruppe: $I4_1/amd\text{-}D_{4h}^{19}$ (Nr. 141)

$a = 7,242\ \text{Å} \pm 0,024\ \text{Å}$

$c = 6,353\ \text{Å} \pm 0,021\ \text{Å}$

$V = 333,2\ \text{Å}^3$

$Z = 4$

$D_x = 7,18\ g \cdot cm^{-3}$

Tabelle 33: Zusammenstellung der kristallographischen Daten von $NdCrO_4$, $PmCrO_4$, $SmCrO_4$ und $CmCrO_4$

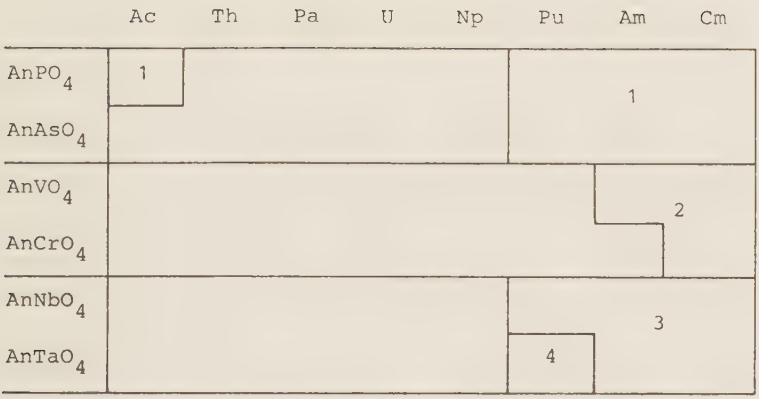
Substanz	a(Å)	c(Å)	c/a	V(Å^3)	D_x ($g \cdot cm^{-3}$)	Lit.
$NdCrO_4$	7,315	6,399	0,875	342,4	5,05	(77)
$PmCrO_4$	7,28	6,375	0,876	337,9	5,17	(78)
$SmCrO_4$	7,248	6,344	0,875	333,3	5,31	-
$CmCrO_4$	7,242	6,353	0,877	333,2	7,18	-

6.3.5 Zusammenfassende Übersicht bisher bekannter $CmXO_4$-Verbindungen

Die kristallographischen Daten der inzwischen recht zahlreichen Verbindungen vom Typ $CmXO_4$ sind in Tabelle 34 zusammengefaßt. Die Verbindungen sind in der Regel als echte Salze der entsprechenden Säuren aufzufassen, lediglich $CmPaO_4$ stellt ein reines Mischoxid dar. $CmPaO_4$ kristallisiert kubisch mit CaF_2-Struktur, es sollte besser als $(Cm_{0,5}Pa_{0,5})O_2$ formuliert werden (33). Bei den Verbindungen $CmXO_4$ mit X = P, As, V, Cr, Nb und Ta besitzt Curium stets eine Sauerstoff-Koordination von 8, nur die CmO_8-Polyeder unterscheiden sich voneinander. In Abb. 26 sind die Struktur-Typen einiger bekannter $AnXO_4$-Verbindungen graphisch dargestellt.

Tabelle 34: Strukturparameter bekannter $CmXO_4$-Verbindungen

Substanz	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(°)	V(Å^3)	Lit.
$CmPO_4 \cdot 0,5\ H_2O$	7,00		6,39		271,1	-
$CmPO_4$	6,72	6,93	6,37	104,22	287,7	(32)
$CmAsO_4$	6,823	7,036	6,621	105,19	306,7	-
$CmVO_4$	7,290		6,417		341,0	-
$CmCrO_4$	7,242		6,353		333,2	-
$CmNbO_4$	5,42	11,22	5,13	94,67	310,9	(33)
$CmTaO_4$	5,44	11,17	5,08	95,42	307,3	(33)
$CmPaO_4$	5,43					(33)



1 = Monazit-Struktur

2 = Zirkon-Struktur

3 = β-Fergusonit-Struktur

4 = $PrTaO_4$-Struktur

Abb. 26: Graphische Darstellung der Gitter-Typen für einige bekannte $AnXO_4$-Verbindungen

6.4 Curium-Verbindungen vom Typ $CmXO_3$ mit X = Sc, V, Cr und Fe

In der Chemie des Curiums ist nur wenig bekannt über Verbindungen vom Typ $CmXO_3$. $CmAlO_3$ als einziger bekannter Curium-III-Perowskit tritt sowohl in einer kubischen wie auch einer rhomboedrischen Modifikation auf (14). $BaCmO_3$, eine der seltenen vierwertigen Curium-Verbindungen, besitzt eine kubische Perowskit-Struktur (35). Um einen weiteren Einblick in die Festkörperchemie des Elementes 96 zu gewinnen, sollten noch einige ausgesuchte $CmXO_3$-Verbindungen dargestellt und röntgenographisch charakterisiert werden. Besonderes Gewicht sollte dabei auf die Gruppe der Curium-Perowskite gelegt werden.

6.4.1 Vorversuche: Darstellung von $GdXO_3$-Verbindungen

Um in der zur Präparation von $CmXO_3$-Phasen vorgesehenen Arbeitstechnik mit dem Platin- bzw. Iridiumspiraltiegel Erfahrungen zu sammeln und die optimalen Reaktionsbedingungen zu ermitteln, wurden entsprechende Vorversuche mit Gadolinium durchgeführt. Es konnten auf diese Weise folgende Gadolinium-Perowskite dargestellt und röntgenographisch charakterisiert werden: $GdScO_3$, $GdCrO_3$ und $GdFeO_3$. In Tabelle 35 sind die errechneten Gitterparameter dieser Verbindungen den Literaturwerten gegenübergestellt. Auf Grund der großen Übereinstimmungen wurde erwartet, daß die Technik der Reaktion im Platinspiraltiegel für die Synthese von $CmXO_3$-Verbindungen mit X = Sc, Cr und Fe geeignet ist.

Ein besonderes Problem bildete $CmGaO_3$ bzw. die analoge Gadolinium-Verbindung, $GdGaO_3$. Da zur Darstellung von $GdGaO_3$ Temperaturen von 1650 ^{o}C notwendig waren (79), wurden in diesem Fall Iridiumspiraltiegel verwendet. Es zeigte sich

Tabelle 35: Gadolinium-Verbindungen mit orthorhombisch verzerrter Perowskit-Struktur

Substanz	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å^3)	Lit.
$GdScO_3$	5,488	5,746	7,934	250,2	(80)
$GdScO_3$	5,487	5,756	7,925	250,3	(81)
$GdScO_3$	5,437	5,711	7,841	243,4	-
$GdCrO_3$	5,308	5,510	7,597	222,2	(82)
$GdCrO_3$	5,312	5,514	7,611	222,9	(83)
$GdCrO_3$	5,322	5,510	7,605	223,0	-
$GdFeO_3$	5,346	5,616	7,668	230,2	(81)
$GdFeO_3$	5,317	5,589	7,671	228,0	-

jedoch, daß bei den Umsetzungen der Iridium-Draht durch die Schmelze aus Gadoliniumoxid-Galliumoxid bei ca. 1700 °C so stark angegriffen wurde, daß sich Iridium-Flitter ablösten. Zugleich konnte bei der röntgenographischen Untersuchung mehrerer Reaktionsprodukte kein $GdGaO_3$ identifiziert werden. Die Versuche zur Darstellung von $GdGaO_3$ wurden daher abgebrochen, ebenso mußte damit auf die Präparationsmöglichkeit von $CmGaO_3$ verzichtet werden.

6.4.2 $CmScO_3$

Die Präparation von $CmScO_3$ gelang durch Verglühen des entsprechenden Mischhydroxides im Platinspiraltiegel. Die Experimentiertechnik mit dem Platinspiraltiegel soll daher am Beispiel des $CmScO_3$ näher erläutert werden.

6.4.2.1 Darstellung von $CmScO_3$

Zur Synthese von $CmScO_3$ wurden 300 µl einer $1{,}16 \cdot 10^{-3}$ molaren Cm^{3+}-Stammlösung unter der IR-Lampe vorsichtig eingeengt und mit 35 µl einer 0,01 m $Sc(NO_3)_3$-Lösung vermischt. Der nach Zusatz von 35 µl 7 m Ammoniak ausgefallene, blaßgelbe Hydroxidniederschlag wurde mehrmals mit dest. Wasser gewaschen und unter der IR-Lampe getrocknet. Das Mischhydroxid $(Cm,Sc)(OH)_3$ wurde anschließend vorsichtig in einen Platinspiraltiegel der in Abb. 6 dargestellten Apparatur überführt. Der Reaktionsraum wurde zweimal evakuiert und mit trockenem Argon belüftet. Durch Erhöhen der angelegten Spannung über einen Regeltransformator wurde die Temperatur der Pt-Spirale auf 1160 °C eingestellt. Im Laufe von einer halben Stunde wurde die Reaktionstemperatur auf 1275 °C erhöht und für 15 Minuten gehalten.

Nach dem Abkühlen des Platinspiraltiegels folgte der schwierigste Teil des Experiments, das Einbringen des Reaktionsproduktes in die Röntgenkapillare. Dazu wurde die Platinspirale mit dem blaßgelben Mischoxid vorsichtig von den Wolfram-Elektroden des Quetschfußes abgetrennt und mit zwei Pinzetten die Spiralwindungen unter dem Operationsmikroskop aufgebogen. Da die Substanz fest am Platin-Draht klebte, geschah dieser Vorgang in der Regel in der Öffnung der Röntgenkapillare. Ein Teil des Reaktionsproduktes platzte dabei vom Draht und gelangte so direkt in die Kapillare. Der

fester am Platin-Draht haftende Teil der Substanz konnte nun mit einem Kanthaldraht oder einem Skalpell vorsichtig abgelöst werden, siehe dazu Abb. 27. Abschließend wurde ein Pulverdiagramm nach Debye-Scherrer aufgenommen.

Zwei Punkte waren bei der oben beschriebenen Operation von besonderer Bedeutung. Zum einen mußte darauf geachtet werden, daß die verwendeten Geräte (Pinzetten, Kanthaldraht bzw. Skalpell) extrem sauber waren, damit keine Fremdsubstanzen in die Röntgenkapillare gelangten. Zum zweiten mußte besondere Sorgfalt auf das Auseinanderziehen der Platin-Drahtwicklungen verwendet werden, um empfindliche Substanzverluste zu vermeiden.

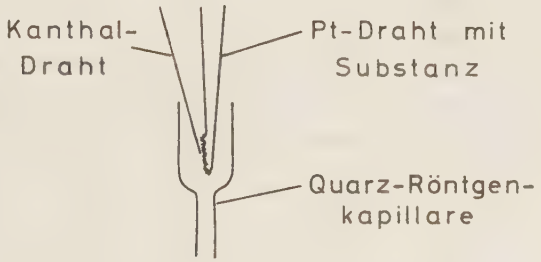


Abb. 27: Einbringen der mit Hilfe des Platinspiraltiegels präparierten Substanz in die Röntgenkapillare

6.4.2.2 Röntgenographische Charakterisierung von $CmScO_3$

Die Auswertung der Röntgenaufnahme des blaßgelben $CmScO_3$ faßt Tabelle 36 zusammen. Da von den Aktiniden-(III)-Scandaten $PuScO_3$ und $AmScO_3$ keine Intensitätsdaten veröffentlicht sind (84), wurde zum Vergleich mit dem für $CmScO_3$ erstellten Strichdiagramm das Linienmuster von $GdScO_3$ herangezogen (80). Wie aus Abb. 28 ersichtlich, ist das Vorliegen von Isotypie gegeben. $CmScO_3$ kristallisiert demnach wie alle Lanthaniden-(III)-Scandate und $PuScO_3$ und $AmScO_3$ im orthorhombisch verzerrten Perowskit-Gitter, $GdFeO_3$-Typ, Raumgruppe Pbnm. Bei 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle besetzen die Curium-Atome die spezielle Punktlage 4 (c), die Scandium-Atome die Punktlage 4 (b), während die Sauerstoff-Atome auf die Punktlagen 8 (d) und 4 (c) verteilt sind. Die durch Transformation von der Raumgruppe Pnma in die Raumgruppe Pbnm (abc → cab) errechneten Atomkoordinaten sind in Tabelle 37 zusammengestellt. Die bei der Intensitätsrech-

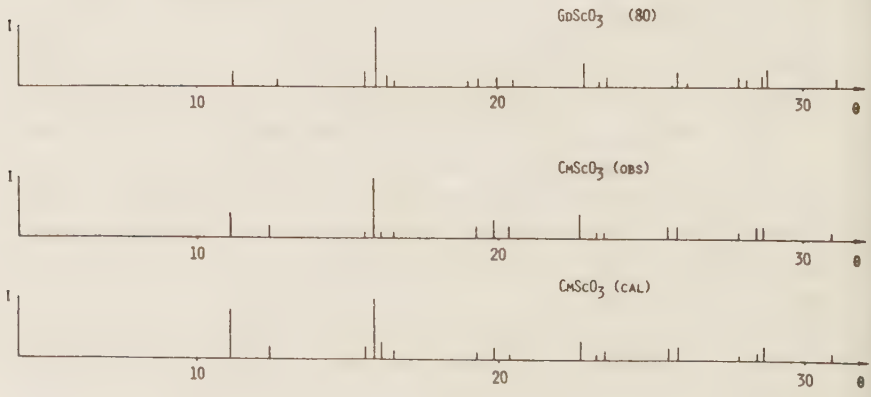


Abb. 28: Vergleich der Strichdiagramme von $GdScO_3$, $CmScO_3$ (obs) und $CmScO_3$ (cal)

Tabelle 36: Auswertung der Röntgenaufnahme von $CmScO_3$

Θ_{obs}	I_{obs}	I_{cal}	d_{obs}	d_{cal}	hkl
11,13	40	30 52	3,994	3,994 3,987	002 110
12,38	20	20	3,597	3,568	111
15,55	10	20	2,876	2,876	020
15,85	100	100	2,823	2,822	112
16,10	10	28	2,800	2,766	200
16,53	10	14	2,710	2,706	021
19,28	20	12	2,335	2,334	022
19,85	30	18	2,270	2,274	202
20,35	20	9	2,217	2,214	113
22,70	40	14 16	1,998	1,997 1,994	004 220
23,25	10	9	1,953	1,954	023
23,50	10	14	1,933	1,934	221
25,58	20	12 7	1,785	1,786 1,784	114 222
25,90	20	21	1,765	1,767	131
27,90	10	8	1,648	1,650	132
28,48	20	12	1,617	1,519	204
28,70	20	23	1,605	1,607	312
30,93	10	12	1,500	1,498	133

Symmetrie: Orthorhombisch, $GdFeO_3$-Typ

Raumgruppe: $Pbnm\text{-}D_{2h}^{16}$ (Nr. 62)

a = 5,532 Å ± 0,014 Å

b = 5,753 Å ± 0,015 Å

c = 7,987 Å ± 0,020 Å

V = 254,2 $Å^3$

Z = 4

D_x = 8,81 $g \cdot cm^{-3}$

Tabelle 37: Für die Intensitätsrechnung von $CmScO_3$ verwendete Atomkoordinaten und Parameter

Cm in 4 (c):	x, y, 1/4;	x = 0,015
	-x, -y, 3/4;	y = 0,059
	1/2 - x, 1/2 + y, 1/4;	
	1/2 + x, 1/2 - y, 3/4;	
Sc in 4 (b):	1/2, 0, 0;	
	1/2, 0, 1/2;	
	0, 1/2, 0;	
	0, 1/2, 1/2;	
O(1) in 4 (c):	x, y, 1/4;	x = 0,109
	-x, -y, 3/4;	y = 0,452
	1/2 - x, 1/2 + y, 1/4;	
	1/2 + x, 1/2 - y, 3/4;	
O(2) in 8 (d):	x, y, z;	x = 0,664
	-x, -y, -z;	y = 0,327
	x, y, 1/2 - z;	z = 0,059
	-x, -y, 1/2 + z;	
	1/2 + x, 1/2 - y, -z;	
	1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z;	
	1/2 - x, 1/2 + y, z;	
	1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z;	

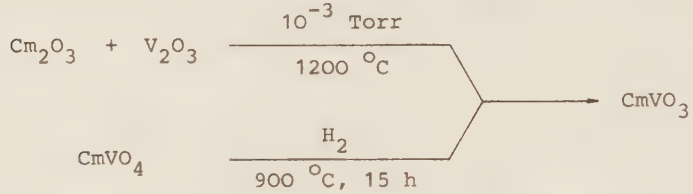
nung mit LAZY PULVERIX für $CmScO_3$ verwendeten Parameter x, y und z sind für die jeweiligen Punktlagen mit angegeben. Die Auswahl der Parameter orientierte sich an den für $EuScO_3$ (85) mitgeteilten Daten. Wie Abb. 28 zeigt, stimmen die für $CmScO_3$ berechneten Intensitäten gut mit den experimentell beobachteten Werten überein. Die Gitterkonstanten von $CmScO_3$ fügen sich gut an die Strukturdaten von $PuScO_3$ und $AmScO_3$ an, der Einfluß der Aktiniden-Kontraktion ist besonders deutlich zu erkennen, siehe Tabelle 38.

Tabelle 38: Vergleich der kristallographischen Daten von $PuScO_3$, $AmScO_3$ und $CmScO_3$

Substanz	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å^3)	D_x (g·cm^{-3})	Lit.
$PuScO_3$	5,645	5,839	8,104	267,5	8,24	(34)
$AmScO_3$	5,540	5,785	8,005	256,6	8,65	(34)
$CmScO_3$	5,532	5,753	7,988	254,2	8,81	-

6.4.3 $CmVO_3$

$CmVO_3$, Curium-Vanadat(III), sollte über zwei Reaktionswege darstellbar sein. Entsprechend der Synthese der Lanthaniden-Vanadate(III) (86) sollte $CmVO_3$ durch Festkörperreaktion von Cm_2O_3 und V_2O_3 bei 1200 °C in einer evakuierten Quarzampulle präparierbar sein, ebenso wie durch Reduktion von $CmVO_4$ mit



Wasserstoff. Da schon Erfahrungen mit der Darstellung von $CmVO_4$ vorlagen (siehe Abschnitt 6.3.3), wurde der zweiten Möglichkeit der Vorzug gegeben.

6.4.3.1 Präparation von $CmVO_3$

Ausgehend von 53 µg CmO_2 und 23 µg NH_4VO_3 wurde hellbraunes $CmVO_4$ nach der in Abschnitt 6.3.3.1 angeführten Versuchsbeschreibung dargestellt. Anschließend konnte $CmVO_4$ im Quarzrohr der Fried-Davidson-Apparatur bei 890 °C für 15 Stunden mit Wasserstoff reduziert werden. Dabei wurde alle 15 Minuten der im Reaktionsraum befindliche Wasserstoff über die Fried-Davidson-Apparatur durch frischen ersetzt. Das resultierende, dunkelgrün-schwarze Produkt wurde röntgenographisch untersucht.

6.4.3.2 Röntgenographische Charakterisierung von $CmVO_3$

Die Auswertung der von $CmVO_3$ angefertigten Debye-Scherrer-Pulveraufnahmen ist in Tabelle 39 wiedergegeben. Zur Interpretation des von $CmVO_3$ erstellten Strichdiagramms wurden die in der Literatur beschriebenen Aktiniden-Vanadate(III) von Plutonium (87) und Americium (70) herangezogen. Der Vergleich der Linienmuster von $PuVO_3$, $AmVO_3$ und $CmVO_3$ in Abb. 29 zeigt das Vorliegen von Isotypie an, $CmVO_3$ gehört somit auch zur Gruppe der orthorhombisch verzerrten Perowskite. In Tabelle 40 sind die kristallographischen Daten der bisher bekannten Aktiniden-Vanadate(III) zusammengestellt.

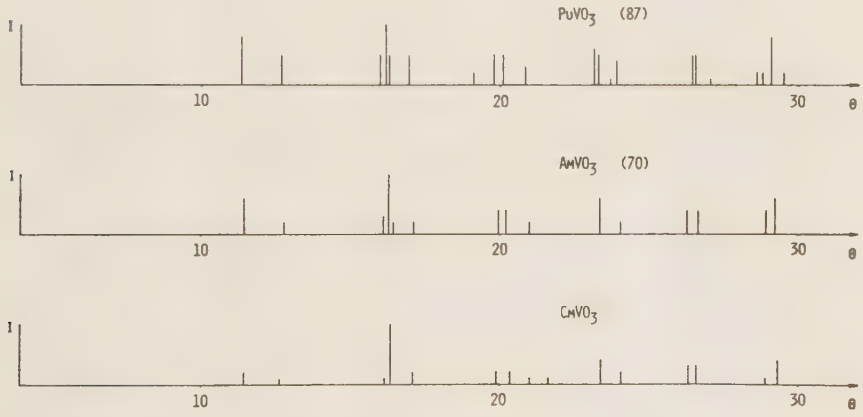


Abb. 29: Vergleich der Strichdiagramme von $PuVO_3$, $AmVO_3$ und $CmVO_3$

Tabelle 39: Auswertung der Röntgenaufnahme von $CmVO_3$

Θ_{obs}	I/I_o	d_{obs}	d_{cal}	hkl
11,45	20	3,883	3,887 3,883	110 002
12,65	10	3,520	3,477	111
16,15	10	2,771	2,785	020
16,35	100	2,738	2,747	112
17,10	20	2,622	2,622	021
19,88	20	2,267	2,263	022
20,35	20	2,217	2,225	202
21,00	10	2,151	2,155	113
21,63	10	2,091	2,089	122
23,40	40	1,941	1,944 1,942	220 004
24,08	20	1,889	1,886	221
26,35	30	1,737	1,737	114
26,63	30	1,720	1,721	310
28,88	10	1,596	1,593	024
29,33	40	1,574	1,573	312
32,13	20	1,449	1,454	133
34,13	10	1,374	1,374	224
38,93	20	1,227	1,226	043

Symmetrie: Orthorhombisch, $GdFeO_3$-Typ

Raumgruppe: $Pbnm\text{-}D_{2h}^{16}$ (Nr. 62)

$a = 5,428\ \text{Å} \pm 0,019\ \text{Å}$

$b = 5,571\ \text{Å} \pm 0,020\ \text{Å}$

$c = 7,766\ \text{Å} \pm 0,028\ \text{Å}$

$V = 234,8\ \text{Å}^3$

$Z = 4$

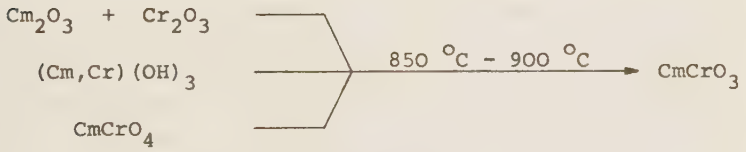
$D_x = 9,70\ g \cdot cm^{-3}$

Tabelle 40: Strukturparameter von $PuVO_3$, $AmVO_3$ und $CmVO_3$

Substanz	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å^3)	D_x ($g \cdot cm^{-3}$)	Lit.
$PuVO_3$	5,48	5,61	7,78	239,2	9,39	(87)
$AmVO_3$	5,45	5,58	7,76	236,0	9,57	(70)
$CmVO_3$	5,428	5,571	7,766	234,8	9,70	-

6.4.4 $CmCrO_3$

Auch zur Darstellung von Curium-Chromat(III), $CmCrO_3$ stehen mehrere Reaktionswege zur Auswahl. Entsprechend der Synthese der Lanthaniden-Chromate(III) sollte die Umsetzung von Cm_2O_3 und Cr_2O_3 bei 850 °C zum $CmCrO_3$ führen (64). Ebenso sollte



durch Verglühen eines Mischhydroxides $(Cm,Cr)(OH)_3$ oder den thermischen Abbau von $CmCrO_4$ die Darstellung von $CmCrO_3$ gelingen. Da aber $CmCrO_4$ nur neben Cr_2O_3 anfiel (vergleiche Abschnitt 6.3.4), wurde der letzte Reaktionsweg nicht beschritten.

6.4.4.1 Darstellung von $CmCrO_3$ durch Festkörperreaktio der Oxide

Zur Präparation von $CmCrO_3$ wurden auf der Mikrowaage 135 µg CmO_2 und 38 µg Cr_2O_3 eingewogen, in ein Quarzrohr der Fried-Davidson-Apparatur überführt und an Luft auf 900 °C aufgeheizt. Das Reaktionsgemisch wurde 33 Stunden bei dieser Temperatur belassen, wobei nach 15 Stunden noch einmal durchmischt wurde. Das so erhaltene, hellgrüne Reaktionsprodukt wurde röntgenographisch untersucht. Dabei zeigte sich, daß neben $CmCrO_3$ noch wenig nicht umgesetztes Cr_2O_3 vorlag. Daher wurden auch Versuche zur Synthese von $CmCrO_3$ über eine Mischhydroxidfällung vorgenommen.

6.4.4.2 Präparation von $CmCrO_3$ über eine Mischhydroxidfällung

In einem Mikrozentrifugenglas wurden 100 µl einer $3{,}6 \cdot 10^{-3}$ molaren $Cm(NO_3)_3$-Lösung mit 38,8 µl 0,01 m $Cr(NO_3)_3$-Lösung versetzt und in der Hitze durch Zusatz von 7 m Ammoniak das dunkelgrüne Mischhydroxid ausgefällt. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag wurde anschließend in einem Quarzrohr der Fried-Davidson-Apparatur an Luft für 18 Stunden bei 900 °C verglüht. Die Charakterisierung des hellgrünen Reaktionsproduktes erfolgte mit Hilfe von Debye-Scherrer-Pulveraufnahmen. Auch hier mußte festgestellt werden, daß neben $CmCrO_3$ überschüssiges Cr_2O_3 vorlag. Selbst eine der Darstellung von $CmScO_3$ analoge Präparation von $CmCrO_3$ bei 1250 °C im Platinspiraltiegel lieferte $CmCrO_3$ in Gegenwart von Cr_2O_3.

6.4.4.3 Röntgenographische Untersuchung von $CmCrO_3$

Da $CmCrO_3$ nur neben Cr_2O_3 präpariert werden konnte, wurden zur Auswertung der Röntgenaufnahmen die bekannten Interferenzen von Cr_2O_3 ausgesondert, siehe Tabelle 41. Das so von $CmCrO_3$ erstellte Strichdiagramm wurde zur Identifizierung in Abb. 30 mit den Linienmustern von $SmCrO_3$ (83) und $PuCrO_3$ (87) verglichen. Es zeigt sich, daß die Übereinstimmungen von $CmCrO_3$ mit $SmCrO_3$ besser sind als mit $PuCrO_3$. Zum selben Ergebnis führt die Gegenüberstellung der kristallographischen Daten von $CmCrO_3$, $SmCrO_3$ und $PuCrO_3$ in Tabelle 42. Das beobachtete Verhalten dürfte wohl hauptsächlich durch die großen experimentellen Schwierigkeiten bei der Darstellung von Plutonium(III)-Mischoxiden verursacht werden.

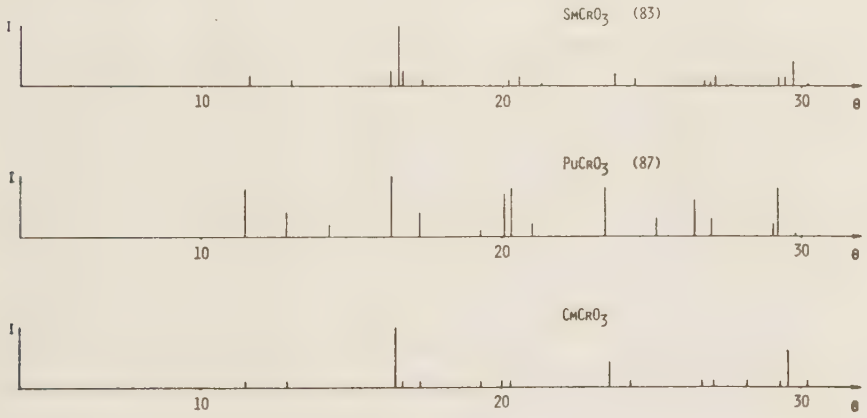


Abb. 30: Vergleich der Strichdiagramme von $SmCrO_3$ und $PuCrO_3$ mit dem für $CmCrO_3$ ermittelten Linienmuster

Tabelle 41: Auswertung der Röntgenaufnahme von $CmCrO_3$

θ_{obs}	I/I_o	d_{obs}	d_{cal}	hkl
11,50	10	3,867	3,852	110
12,88	10	3,458	3,442	111
16,48	100	2,717	2,717	112
16,73	10	2,678	2,699	200
17,30	10	2,592	2,588	021
19,33	10	2,329	2,334	121
20,00	10	2,254	2,234	022
20,30	10	2,222	2,207	202
23,60	40	1,926	1,926	220
24,30	10	1,873	1,872	023
26,70	10	1,716	1,716	114
27,08	10	1,693	1,693	131
28,18	10	1,632	1,629	302
29,30	10	1,575	1,572	024
29,55	60	1,563	1,563	204
30,23	10	1,531	1,533	005
32,48	30	1,436	1,436	133

Symmetrie: Orthorhombisch, $GdFeO_3$-Typ

Raumgruppe: $Pbnm\text{-}D_{2h}^{16}$ (Nr. 62)

$a = 5{,}403\ \text{Å} \pm 0{,}021\ \text{Å}$

$b = 5{,}508\ \text{Å} \pm 0{,}021\ \text{Å}$

$c = 7{,}669\ \text{Å} \pm 0{,}030\ \text{Å}$

$V = 228{,}2\ \text{Å}^3$

$Z = 4$

$D_x = 10{,}01\ g \cdot cm^{-3}$

Tabelle 42: Gitterkonstanten von $SmCrO_3$, $PuCrO_3$ und $CmCrO_3$ im Vergleich

Substanz	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å^3)	D_x ($g \cdot cm^{-3}$)	Lit.
$SmCrO_3$	5,372	5,502	7,650	226,1	7,35	(83)
$PuCrO_3$	5,46	5,51	7,76	233,5	9,64	(87)
$CmCrO_3$	5,403	5,508	7,669	228,2	10,01	-

6.4.5 Darstellung und röntgenographische Charakterisierung von $CmFeO_3$

Die Präparation von $CmFeO_3$ erfolgte analog der Synthese von $CmScO_3$ in Abschnitt 6.4.2.1. Das Mischhydroxid $(Cm,Fe)(OH)_3$ wurde hier jedoch aus 200 µl einer $1{,}16 \cdot 10^{-3}$ molaren Cm^{3+}-Lösung und 34 µl einer $6{,}95 \cdot 10^{-3}$ molaren Fe^{3+}-Lösung ausgefällt. Von dem dunkelbraunen Reaktionsprodukt wurde eine Debye-Scherrer-Röntgenaufnahme angefertigt, die Auswertung ist aus Tabelle 43 zu ersehen. Beim Vergleich der Strichdiagramme von $CmFeO_3$ und dem im Rahmen der in Abschnitt 6.4.1 beschriebenen Vorversuche dargestellten $GdFeO_3$ ist gute Übereinstimmung festzustellen, siehe Abb. 31. Aus der Gegenüberstellung der Gitterkonstanten von $CmFeO_3$ mit verschiedenen Lanthaniden-Orthoferriten in Tabelle 44 ist ersichtlich, daß Curium nach der Größe des Ionenradius zwischen Neodym (r = 0,995 Å)(88) und Samarium (r = 0,964 Å) einzuordnen ist.

Tabelle 43: Auswertung der Röntgenaufnahme von $CmFeO_3$

θ_{obs}	I/I_o	d_{obs}	d_{cal}	hkl
11,40	30	3,900	3,885	110
12,85	10	3,466	3,472	111
16,07	20	2,784	2,790	020
16,33	100	2,742	2,742	112
16,58	20	2,702	2,707	200
17,05	10	2,629	2,624	021
19,38	10	2,323	2,323	211
20,00	20	2,254	2,263	022
20,28	20	2,224	2,218	202
23,40	40	1,941	1,943	220
24,00	10	1,895	1,894	023
24,18	10	1,882	1,884	221
26,70	30	1,716	1,717	310
28,75	20	1,603	1,601	132
29,00	20	1,590	1,590	024
29,35	30	1,573	1,574	204

Symmetrie: Orthorhombisch, $GdFeO_3$-Typ

Raumgruppe: $Pbnm\text{-}D_{2h}^{16}$ (Nr. 62)

a = 5,414 Å ± 0,010 Å

b = 5,579 Å ± 0,011 Å

c = 7,739 Å ± 0,015 Å

V = 233,8 $Å^3$

Z = 4

$D_x = 9{,}88\ g \cdot cm^{-3}$

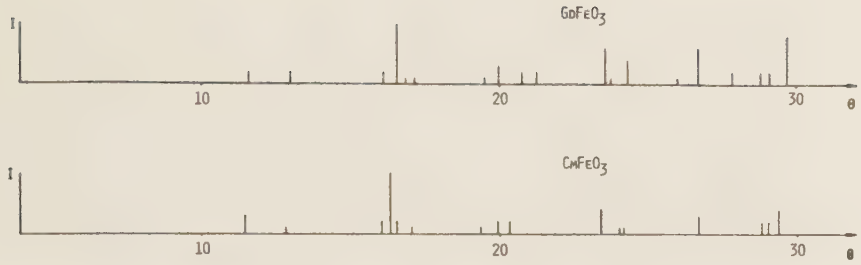


Abb. 31: Vergleich der Strichdiagramme von $GdFeO_3$ und $CmFeO_3$

Tabelle 44: Zusammenstellung der Gitterparameter von $CmFeO_3$ und $LnFeO_3$ mit Ln = Pr, Nd, Sm, Eu und Gd

Substanz	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å^3)	Lit.
$PrFeO_3$	5,495	5,578	7,810	239,4	(81)
$NdFeO_3$	5,441	5,573	7,753	235,1	(81)
$SmFeO_3$	5,394	5,592	7,711	232,6	(81)
$EuFeO_3$	5,371	5,611	7,686	231,6	(81)
$GdFeO_3$	5,346	5,616	7,668	230,2	(81)
$CmFeO_3$	5,414	5,579	7,739	233,8	-

6.4.6 Zusammenfassende Übersicht der $CmXO_3$-Verbindungen

Unter den ABO_3-Verbindungen tritt die Perowskit-Struktur besonders häufig auf. Sie ist auf Grund ihrer interessanten magnetischen und elektrischen Eigenschaften diverser Verbindungen die am besten untersuchte ABO_3-Struktur. Abhängig von den geometrischen Bedingungen im idealen, kubischen Perowskit, siehe Abb. 32 a, sind die Ionenradien von A^{n+}, $B^{(6-n)+}$ und O^{2-} über Gleichung (VI) verknüpft.

$$R_A + R_O = \sqrt{2}\,(R_B + R_O); \qquad \text{(VI)}$$

Da sich die Ionen auf Grund ihrer Polarisierbarkeit nicht immer wie ideale Kugeln verhalten, können Perowskit-Strukturen auch bei leichter Verzerrung des BO_6-Netzwerkes erhalten werden. Goldschmidt führte daher einen Toleranzfaktor t ein (89), welcher dieses Verhalten der Ionen berücksichtigt, siehe Gleichung (VII).

$$R_A + R_O = t\,\sqrt{2}\,(R_B + R_O); \qquad \text{(VII)}$$

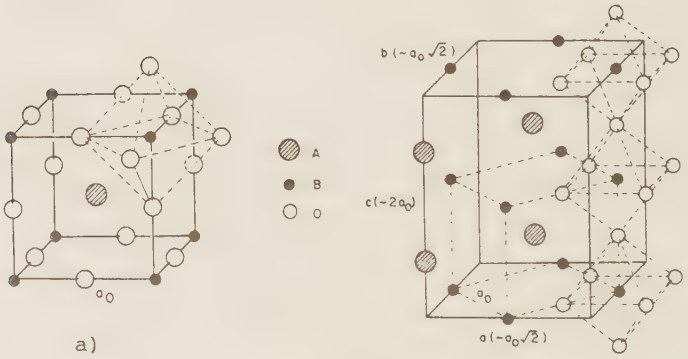


Abb. 32: Übergang von der kubischen (a) in die orthorhombische Perowskit-Struktur (b), nach (90)

Perowskit-Strukturen sind für t in einem Bereich von 0,75 bis 1 stabil, wobei im letzteren Fall kubische Symmetrien beobachtet werden. Wird der Faktor t aus Gleichung (VII) ausgehend von 1 kleiner, so treten zuerst rhomboedrische Strukturen auf, bei noch kleinerem t herrschen orthorhombisch verzerrte Perowskite vor, siehe Abb. 36 b. Abhängig von der Verzerrung verringert sich dabei die Sauerstoff-Koordinationszahl auf 9, 8 oder gar 6.

Wird der effektive Ionenradius von Cm^{3+} für eine Sauerstoff-Koordination von 12 (idealer Perowskit) zu r = 1,10 Å abgeschätzt, so sollten Perowskit-Strukturen für das Anion B im Bereich von 0,37 Å bis 0,96 Å auftreten. So wird für Al^{3+} (r = 0,53 Å)(91) bei Raumtemperatur $CmAlO_3$ mit rhomboedrischer Symmetrie beobachtet, oberhalb von 500 °C tritt eine Hochtemperatur-Phase mit kubischer Struktur auf (14). Wie sich aus den für die $CmXO_3$-Verbindungen mit X = Sc, V, Cr und Fe in Tabelle 45 ermittelten t-Werten ersehen läßt, liegt die Grenze zwischen orthorhombischer und rhomboedrischer Verzerrung bei den Curium-Perowskiten um 0,92.

Tabelle 45: Bei Raumtemperatur stabile Curium(III)-Perowskite; zur Berechnung von t siehe Text

Substanz	R_B (Å) KZ = 6	t	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	V (Å^3)	Lit
$CmAlO_3$	0,53	0,92	3,779			90,13	54,0	(14
$CmScO_3$	0,73	0,83	5,532	5,753	7,987		254,2	-
$CmVO_3$	0,64	0,87	5,428	5,571	7,766		234,8	-
$CmCrO_3$	0,62	0,88	5,403	5,508	7,669		228,2	-
$CmFeO_3$	0,55	0,91	5,414	5,579	7,739		233,8	-

7. Oxidhalogenide des Curiums

In der Chemie der Curium-Oxidhalogenide ist bis heute lediglich die Präparation und röntgenographische Charakterisierung von 248-CmOCl (92) bekannt. Zusätzlich wurde von CmOCl noch die Standard-Bildungsenthalpie bestimmt (93). Es sollte daher versucht werden, die unbekannten Oxidhalogenide CmOF und CmOBr darzustellen und röntgenographisch zu untersuchen. Zugleich bot sich die Möglichkeit, mit Hilfe röntgenographischer Methoden an 244-CmOCl einen eventuellen, isotopenbedingten Unterschied der Gitterparameter zu 248-CmOCl festzustellen.

7.1 Curium-Oxidfluorid, CmOF

Entsprechend den Methoden zur Darstellung von Lanthaniden- und Aktiniden-Oxidfluoriden stehen zur Präparation von CmOF zwei Reaktionen zur Auswahl. Zum einen die Umsetzung eines äquimolaren Gemisches aus CmF_3 und Cm_2O_3 im Vakuum oder inerter Atmosphäre bei ca. 1000 °C (VIII) oder zum zweiten die partielle Hydrolyse von CmF_3 beim Erhitzen an feuchter

$$2\ CmF_3 + Cm_2O_3 \xrightarrow{1000\ ^\circ C} 3\ CmOF \qquad \text{(VIII)}$$

$$CmF_3 + H_2O \xrightarrow{700\ ^\circ C - 800\ ^\circ C} CmOF + 2\ HF \qquad \text{(IX)}$$

Luft (IX). Die Untersuchungen der so dargestellten Lanthaniden-Oxidfluoride zeigten aber, daß neben dem stöchiometrischen LnOF mit rhomboedrischer Struktur häufig tetragonal und kubisch kristallisierende Oxidfluoride beobachtet werden. Diese Phasen enthalten vermutlich einen geringen Überschuß an LnF_3, wobei sich dann F^--Ionen auf Zwischengitterplätze verteilen (94). Für die in der Reihe der Aktiniden

bekannten Oxidfluoride AcOF (95), PuOF (95) und CfOF (96) werden tetragonale oder kubische Symmetrien mitgeteilt, was auch hier auf das Vorliegen von fluoridreichen Phasen deutet. Zur Präparation von stöchiometrischem CmOF sollte daher ein neuer Syntheseweg beschritten werden, der thermische Abbau von Curium-Fluoroacetat, $Cm(CH_2FCO_2)_3 \cdot x\ H_2O$ an Luft. Durch die Darstellung von GdOF und AmOF aus den entsprechenden Fluoroacetaten sollte dieser Reaktionsweg auf seine Eignung überprüft und die optimalen Reaktionsbedingungen ermittelt werden.

7.1.1 Vorversuche zur Darstellung von GdOF und AmOF

Zur Darstellung von $Gd(CH_2FCO_2)_3 \cdot x\ H_2O$, dem Ausgangsprodukt zur Präparation von stöchiometrischem GdOF, wurden ca. 0,7 g Mono-Fluoressigsäure, CH_2FCOOH in 1,5 ml destilliertem Wasser gelöst und ein geringer Überschuß an frisch gefälltem, trockenem $Gd(OH)_3$ zugegeben. Nach Ende der sofort einsetzenden Reaktion wurde überschüssiges $Gd(OH)_3$ abzentrifugiert. Durch Kristallisation über KOH konnte ein weißes, röntgenamorphes Produkt isoliert werden, $Gd(CH_2FCO_2)_3 \cdot x\ H_2O$. In einer Abb. 11 entsprechenden Zersetzungsapparatur wurde ein mit 100 mg $Gd(CH_2FCO_2)_3 \cdot x\ H_2O$ beschicktes Quarzschiffchen langsam an Luft auf 700 °C aufgeheizt und für 6 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Die nach Auswertung von Pulveraufnahmen errechneten Gitterkonstanten für GdOF zeigten gute Übereinstimmung mit Literaturdaten, siehe Tabelle 46.

Tabelle 46: Vergleich der Gitterparameter für GdOF bei rhomboedrischer Indizierung

	a(Å)	α(°)	Lit.
GdOF	6,801	33,05	(94)
	6,800	33,05	(94)
	6,804	33,04	(94)
	6,795	33,05	-

Die Präparation von $Am(CH_2FCO_2)_3 \cdot x\ H_2O$ erfolgte analog der Darstellung des entsprechenden Gadolinium-Salzes, lediglich wurden hier wegen der hohen Strahlenbelastung beim Arbeiten mit 241-Am nur 10 mg $Am(OH)_3$ eingesetzt. Der thermische Abbau von blaßrosafarbenem und röntgenamorphem $Am(CH_2FCO_2)_3 \cdot x\ H_2O$ an Luft lieferte ein Gemisch aus AmF_3 und AmO_2. Auch bei der Zersetzung des Americium-Fluoroacetates in inerter Atmosphäre (Argon) und anschließendem Erhitzen des Reaktionsproduktes an Luft (zur Oxidation des bei der Zersetzung entstehenden Kohlenstoffs) konnte kein AmOF erhalten werden.

Mitentscheidend für den im Vergleich zum Gadolinium andersartigen Verlauf der Reaktion ist die thermodynamische Stabilität der mögliche Reaktionsprodukte. Eine wesentliche Rolle spielt dabei die bei höheren Temperaturen bestehende Begünstigung von Am(IV) vor Am(III) im Festkörper, dadurch ließe sich die Bildung von AmO_2 erklären. Um die dreiwertige Stufe zu stabilisieren, müßte wohl unter reduzierenden Bedingungen gearbeitet werden. Eine Beständigkeit von AmOF bei der anschließenden Oxidation des Kohlenstoffs ist aber nicht gesichert. Da Curium dem Gadolinium chemisch ähnli-

cher ist als dem Americium (Cm(III) ist bei höheren Temperaturen wesentlich stabiler als Cm(IV)), sollte der bei der Präparation von GdOF aus $Gd(CH_2FCO_2)_3 \cdot x\ H_2O$ erprobte Reaktionsweg auch für die Darstellung von stöchiometrischem CmOF geeignet sein.

7.1.2 Präparation von CmOF

Die Darstellung von CmOF erfolgte durch Pyrolyse von $Cm(CH_2FCO_2)_3 \cdot x\ H_2O$ an Luft. Dazu wurde in Analogie zum Verfahren zur Präparation von GdOF in einem Mikrozentrifugenglas zu 50 µl einer 0,01 molaren CH_2FCOOH-Lösung entweder frisch gefälltes $Cm(OH)_3$ oder gealtertes Curium-Oxalat im Überschuß gegeben. Von nicht umgesetztem Oxalat bzw. Hydroxid wurde nach Ende der Reaktion abgetrennt und die klare Lösung rasch zur Trockene eingedampft. Das resultierende, blaßgelbe und röntgenamorphe Produkt wurde in einem Quarzrohr der Fried-Davidson-Apparatur an Luft langsam auf 730 °C aufgeheizt und für 4 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Von der isolierten, graustichig-gelben Substanz wurde sofort eine Pulveraufnahme angefertigt.

7.1.3 Röntgenographische Charakterisierung von CmOF

Die Auswertung der Röntgenaufnahme von CmOF ist aus Tabelle 47 ersichtlich, zur Umrechnung der hexagonalen Indizes in die rhomboedrische Indizierung wurden die in Abschnitt 5.2.2 erläuterten Gleichungen herangezogen. Der Vergleich des für CmOF erstellten Strichdiagramms mit den Röntgeninterferenzen von EuOF (97) und PuOF (95) zeigt in Abb. 33 für Curium-Oxidfluorid das Vorliegen von Isotypie mit EuOF an. Die Übereinstimmungen mit dem tetragonal indizierten

Tabelle 47: Auswertung der Röntgenaufnahme von CmOF

θ_{obs}	I_{obs}	I_{cal}	d_{obs}	d_{cal}	hkl hex.	hkl rhomb.
13,85	30	33	3,220	3,235	006	222
14,05	100	100	3,175	3,163	012	110
16,23	40	47	2,758	2,755	104	211
21,20	10	7	2,132	2,135	107	322
23,03	50	30	1,971	1,964	018	332
23,48	50	34	1,935	1,932	110	$10\bar{1}$
27,25	20	12	1,683	1,679	$10\underline{10}$	433
27,78	30	30	1,654	1,659	116	321
29,15	10	10	1,583	1,582	024	220
29,63	10	4	1,559	1,561	$01\underline{11}$	443

Symmetrie: Hexagonal bzw. rhomboedrisch

Raumgruppe: $R\bar{3}m\text{-}D_{3d}^{5}$ (Nr. 166)

a_H = 3,864 Å ± 0,007 Å

c_H = 19,408 Å ± 0,034 Å

V_H = 250,9 $Å^3$

Z_H = 6

a_R = 6,843 Å ± 0,011 Å

α = 32,80 °

V_R = 83,6 $Å^3$

Z_R = 2

D_x = 11,08 $g \cdot cm^{-3}$

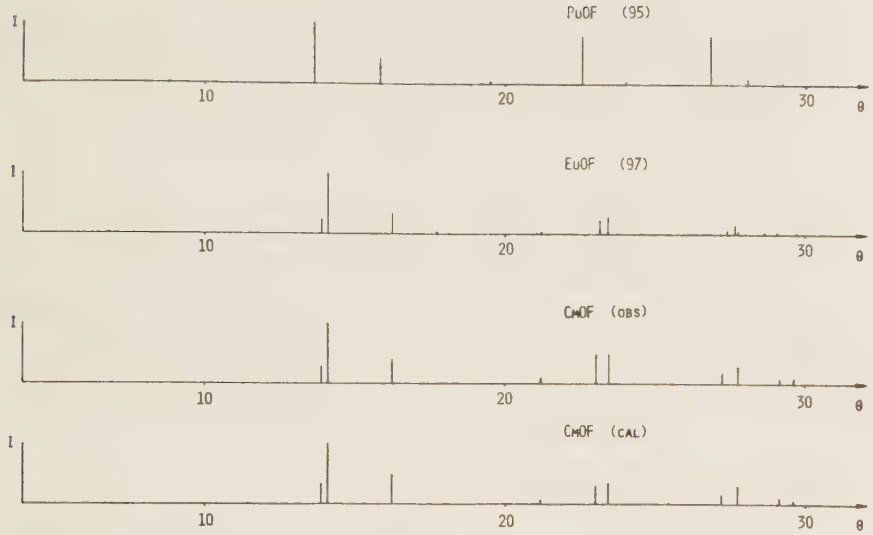


Abb. 33: Vergleich der Strichdiagramme von PuOF und EuOF mit den Linienmustern von CmOF (obs) und CmOF (cal)

PuOF sind lediglich befriedigend. Auf der Basis der hexagonalen Indizierung wurde für CmOF eine Intensitätsrechnung mit Hilfe von LAZY PULVERIX durchgeführt. Bei 6 Formeleinheiten pro Elementarzelle besetzen die Curium-, Sauerstoff- und Fluor-Atome in der Raumgruppe $R\bar{3}m\text{-}D_{3d}^{5}$ jeweils die spezielle Punktlage 6 (c). Die Parameter z betragen $z_{Cm} = 0{,}241$, $z_F = 0{,}372$ und $z_O = 0{,}117$, ihre Auswahl orientierte sich an den für YOF (98) mitgeteilten Daten. Wie aus Abb. 33 ersichtlich, stimmen die errechneten Intensitäten gut mit den experimentell beobachteten Werten überein. Die Atomabstände Curium-Sauerstoff können zu 2,34 Å und 2,41 Å errechnet werden, die Abstände Curium-Fluor betragen 2,49 Å und 2,54 Å. Es fällt auf, daß die Curium-Sauerstoff Abstände kleiner

sind als die Curium-Fluor Abstände. Die es Verhalten wurde schon für YOF (98) und monoklines ScOF (99) beobachtet und steht im Einklang mit theoretischen Berechnungen der Gitterenergie für YOF (100). Für EuOF (97) werden aber Europium-Fluor Abstände mitgeteilt, die kleiner sind als die Eu-O Atomabstände. Beim Vertauschen der Parameter z für Sauerstoff und Fluor (z'_F = 0,117 und z'_O = 0,372) ergab sich für CmOF keine signifikante Änderung der Intensitäten, da O und F ähnliche Atomformfaktoren besitzen. Eine endgültige Bestimmung der Positionen der Sauerstoff- und Fluor-Atome für CmOF dürften nur Einkristalluntersuchungen erbringen.

7.2 Curium-Oxidchlorid, CmOCl

Mit den Arbeiten an Curium-Oxidchlorid wurden zwei Ziele verfolgt. Zum einen sollte sich bei der röntgenographischen Untersuchung von 244-CmOCl ein eventueller, isotopenbedingter Unterschied der Gitterkonstanten im Vergleich zu dem in der Literatur beschriebenen 248-CmOCl (92) feststellen lassen. Zum zweiten sollten die durch die starke "innere Bestrahlung" am Gitter des CmOCl verursachten Gitterschäden zeitlich verfolgt werden. Vorversuche zur Darstellung von AmOCl nach dem Verfahren von Fried-Davidson führten in glatter Reaktion zum gewünschten Produkt.

7.2.1 Darstellung von CmOCl

Zur Präparation von CmOCl in der Fried-Davidson-Apparatur wurde der Rezipient C (vergleiche Abb. 3) mit konzentrierter Salzsäure beschickt. In dem Quarzrohr wurden ca. 50 µg Curium-Oxalat vorgelegt, langsam auf 500 °C bis 520 °C aufgeheizt und für 8 Stunden mit einem gasförmigen Gemisch aus

HCl und H_2O zur Reaktion gebracht. Nach jeweils 15 Minuten wurde das Gasgemisch über die Fried-Davidson-Apparatur abgezogen und durch neues ersetzt. Das erhaltene, blaßgelbe Reaktionsprodukt wurde in eine Röntgenkapillare eingeschmolzen und Pulverdiagramme angefertigt.

7.2.2 Röntgenographische Charakterisierung von CmOCl

Die Auswertung der von CmOCl angefertigten Röntgenaufnahmen faßt Tabelle 48 zusammen. Der Vergleich des für 244-CmOCl erstellten Strichdiagramms mit dem Linienmuster von 248-CmOCl (92) zeigt keine Unterschiede, siehe Abb. 34.

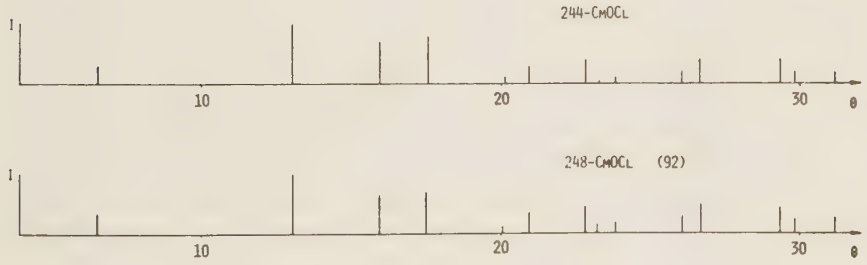


Abb. 34: Vergleich der Linienlagen von 244-CmOCl und 248-CmOCl

Tabelle 48: Auswertung der Röntgenaufnahme von 244-CmOCl

Θ_{obs}	I/I_o	d_{obs}	d_{cal}	hkl
6,59	30	6,748	6,738	001
12,99	100	3,430	3,429	101
15,91	70	2,812	2,817	110
17,43	80	2,574	2,572	102
20,08	10	2,245	2,246	003
20,90	30	2,161	2,161	112
22,79	40	1,990	1,992	200
23,24	5	1,954	1,956	103
23,83	10	1,908	1,910	201
26,03	20	1,757	1,756	113
26,60	40	1,722	1,722	211
29,30	40	1,575	1,575	212
29,78	20	1,552	1,552	104
31,15	20	1,490	1,490	203
33,18	20	1,409	1,408	220
34,90	10	1,347	1,348	005
36,31	20	1,302	1,303	301
37,18	10	1,276	1,277	105
37,70	20	1,261	1,260	310
38,51	15	1,238	1,238	311
39,00	30	1,225	1,224	214

Symmetrie: Tetragonal, PbFCl-Typ

Raumgruppe: $P4/nmm\text{-}D_{4h}^{7}$ (Nr. 129)

$a = 3,983\ \text{Å} \pm 0,003\ \text{Å}$

$c = 6,738\ \text{Å} \pm 0,005\ \text{Å}$

$V = 106,9\ \text{Å}^3$

$Z = 2$

$D_x = 9,18\ g \cdot cm^{-3}$

7.2.3 Untersuchung von Strahlenschäden an CmOCl

Bei Bestrahlung eines Festkörpers mit schweren Teilchen wie Protonen, Neutronen oder Helium-Kernen ist nach einiger Zeit eine Änderung der Gitterkonstanten der Elementarzelle festzustellen. In der Regel ist dies eine Ausdehnung, welche durch die Versetzung von Gitterbausteinen auf Zwischengitterplätze (Frenkel-Fehlstelle) verursacht wird. Ganz analog ist bei Festkörpern radioaktiver Nuklide ein entsprechender Effekt zu erwarten, bedingt durch die "innere Bestrahlung" beim radioaktiven Zerfall. Dies gilt besonders für stark α-aktive Nuklide wie zum Beispiel Americium-241 oder Curium-244. Zusätzlich zur Versetzung der Gitterbausteine durch Wechselwirkung mit den Helium-Kernen (α-Teilchen) spielt hier auch die Versetzung durch Rückstoßatome eine Rolle.

Bisher wurden Untersuchungen über die zeitliche Änderung der Gitterkonstanten an Curium-Verbindungen nur für kubische Systeme wie Oxide oder $CmAlO_3$ durchgeführt (15)(14). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte daher an einem Beispiel das Verhalten der Gitterparameter in Abhängigkeit von der Zeit beobachtet werden. Besonders gut sind hierfür neben kubischen Verbindungen Festkörper mit hexagonaler oder tetragonaler Struktur geeignet.

Zur röntgenographischen Untersuchung von CmOCl wurden mit einer Doppelradiuskamera Pulveraufnahmen im Abstand von 3 Stunden angefertigt. Die zeitliche Änderung der daraus errechneten Gitterkonstanten des tetragonalen CmOCl-Gitters ist in Abb. 35 graphisch dargestellt, Abb. 36 zeigt die relative zeitliche Änderung der Gitterparameter. Es ist ersichtlich, daß die a-Achse relativ zur c-Achse nur eine geringe Veränderung erfährt, schon nach wenigen Stunden ist ein Grenzwert von a = 3,995 Å erreicht. Im Gegensatz dazu konnte für die c-Achse im beobachteten Zeitraum kein Grenzwert ermittelt werden. Nach 40 bzw. 50 Stunden angefertigte

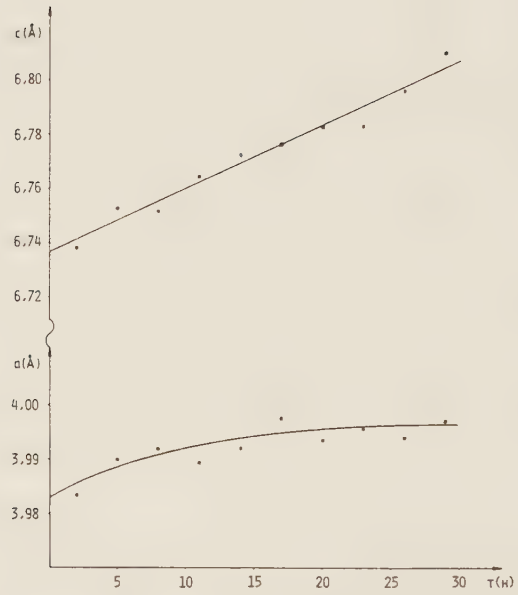


Abb. 35: Zeitliche Änderung der Gitterkonstanten von CmOCl

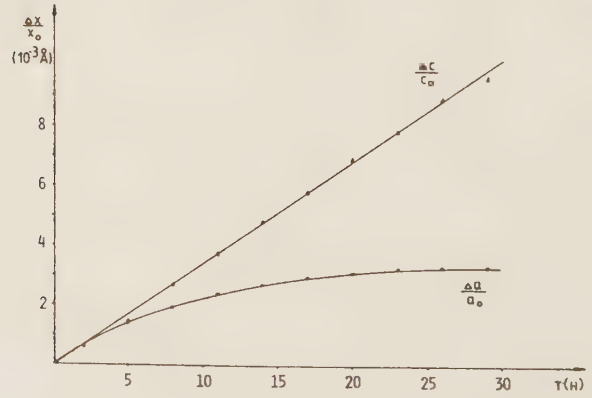


Abb. 36: Relative Änderung der Gitterparameter von CmOCl in Abhängigkeit von der Zeit

Röntgenaufnahmen zeigten stark diffuse Linien, so daß eine verläßliche Auswertung nicht mehr möglich war.

Um das ermittelte Verhalten zumindest qualitativ zu erklären, muß die CmOCl-Struktur genauer betrachtet werden. CmOCl kristallisiert tetragonal im Schichtgitter des PbFCl. Wie aus Abb. 37 ersichtlich, ist jedes Curium-Atom von 4 Sauerstoff-Atomen, 4 Chlor-Atomen aus einer Schicht und einem weiteren Chlor-Atom aus der nächsten Halogen-Schicht umgeben. Die in Richtung der c-Achse gestapelten Schichten mit der Reihenfolge Cl-Cm-O-Cm-Cl haben so untereinander eine geringere Anziehungskraft (Cl-Cl Van der Waals Wechselwirkung und eine Cm-Cl Bindung) als die durch Ionenbindungen verknüpften Curium- und Sauerstoff- bzw. Chlor-Atome innerhalb einer Schicht. Das beobachtete Verhalten ließe sich dadurch erklären, daß das Curium-Atom beim α-Zerfall kaum aus seiner Position relativ zu seinen nächsten Nachbarn gerissen

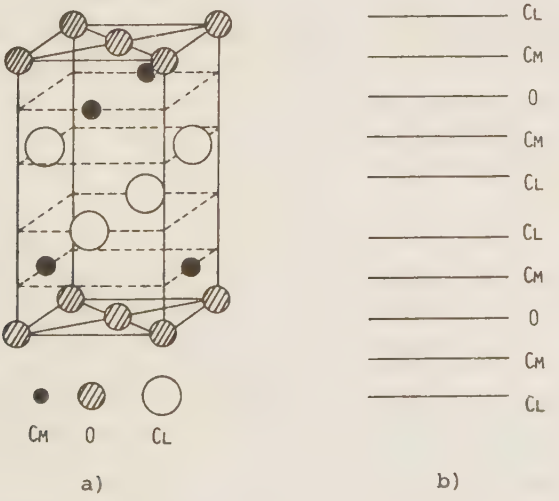


Abb. 37: Schichtgitter des CmOCl; a) Elementarzelle, b) Schnitt längs der c-Achse

wird, sondern die ganze Schicht um das zerfallende Cm-Atom verschoben wird. Ähnlich wird auch das Auftreffen eines α-Teilchens auf die Atome einer Cl-Cm-O-Cm-Cl Schicht zu sehen sein. Nach einer Lagerzeit von etwa 80 bis 90 Stunden können keine Röntgeninterferenzen mehr am CmOCl beobachtet werden, der metamikte Zustand ist erreicht. Die Ordnung des Gitters kann durch erneutes Aufheizen der Substanz in einem gasförmigem Gemisch aus HCl und H_2O zurückgewonnen werden.

Die für die Zeit t = 0 h aus Abb. 35 ermittelten Gitterparameter von 244-CmOCl sind in Tabelle 49 den Daten von 248-CmOCl gegenübergestellt. Es ist ersichtlich, daß die Konstanten gut übereinstimmen, lediglich für die c-Achse wurde ein etwas geringerer Wert erhalten.

Die zeitliche Abhängigkeit der Gitterparameter der Curium-Festkörper wurde insofern berücksichtigt, als von allen dargestellten Verbindungen spätestens 15 bis 30 Minuten nach Abschluß der Präparation die Röntgenaufnahmen angefertigt wurden. Für die übrigen, in dieser Arbeit beschriebenen Curium-Verbindungen wurden daher keine Korrekturen der Gitterkonstanten vorgenommen.

Tabelle 49: Vergleich der kristallographischen Daten von 244-CmOCl (t = 0 h) und 248-CmOCl

Substanz	a(Å)	c(Å)	c/a	V(Å^3)	Lit.
244-CmOCl	3,983	6,738	1,692	106,9	-
248-CmOCl	3,985	6,752	1,694	107,2	(92)

7.3 Curium-Oxidbromid, CmOBr

7.3.1 Präparation von CmOBr

Zur Darstellung von Curium-Oxidbromid wurde gealtertes Curium-Oxalat im Reaktionsrohr einer vorhandenen Hydrolyse-Apparatur (101) mit einem gasförmigem Gemisch aus HBr und H_2O umgesetzt. Dazu wurden etwa 35 µg Curium-Oxalat in einem Mikro-Platinschiffchen (Abmessungen 6 mm auf 1,5 mm auf 1,5 mm) auf einen Quarzschlitten gesetzt und vorsichtig in das Reaktionsrohr eingeführt, siehe Abb. 38. Unter Stickstoff wurde die Probe langsam auf 360 °C aufgeheizt und anschließend bei selber Temperatur für 40 Minuten mit gasförmigem HBr zur Reaktion gebracht. Das so gebildete $CmBr_3$ wurde dann zur Hydrolyse zu CmOBr für 40 Minuten mit einem gasförmigen Gemisch aus HBr, H_2O und Stickstoff (Trägergas) versetzt. Unter dem gleichen Gemisch wurde die Reaktionstemperatur auf 600 °C gesteigert und für 1 Stunde beibehalten. Nach Abkühlen wurde von dem blaßgelben Reaktionsprodukt eine Pulveraufnahme angefertigt. Der Grund für die aufwendige Präparation von CmOBr liegt in der niedrigen Schmelztemperatur von $CmBr_3$ mit etwa 400 °C (102). In der Regel werden Hydrolysereaktionen der Aktiniden-Tribromide zu den Oxid-

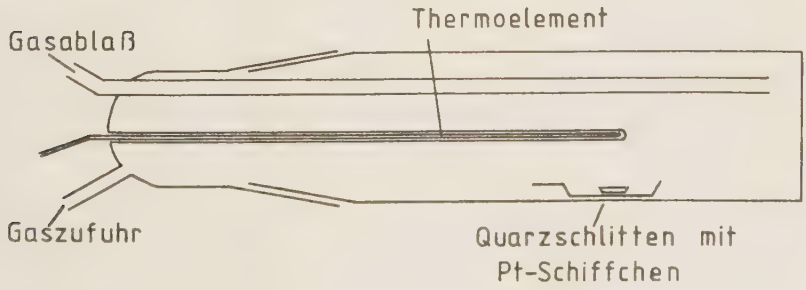


Abb. 38: Reaktionsrohr der Hydrolyse-Apparatur zur Darstellung von CmOBr

bromiden bei ca. 600 °C durchgeführt. Das Schmelzen des intermediär gebildeten $CmBr_3$ sollte aber unbedingt vermieden werden, da sonst die Hydrolysereaktion nur oberflächlich ablaufen würde.

7.3.2 Röntgenographische Charakterisierung von CmOBr

Die Auswertung der Röntgenaufnahme von CmOBr ist in Tabelle 50 wiedergegeben. Der Vergleich des erstellten Strichdiagramms von CmOBr mit den Linienlagen von AmOBr (103) zeigt eindeutig das Vorliegen von Isotypie an, siehe Abb. 39. CmOBr kristallisiert demnach ebenso wie CmOCl tetragonal im Schichtgitter des PbFCl, Raumgruppe $P4/nmm\text{-}D_{4h}^{7}$ (Nr. 129). Bei zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle sind die Punktlagen folgendermaßen besetzt: Curium in 2 (c), Brom in 2 (c) und Sauerstoff in 2 (a). Die bei der Intensitätsrechnung mit LAZY PULVERIX verwendeten Parameter betragen z_{Cm} = 0,192 und z_{Br} = 0,610, der Ursprung liegt dabei im

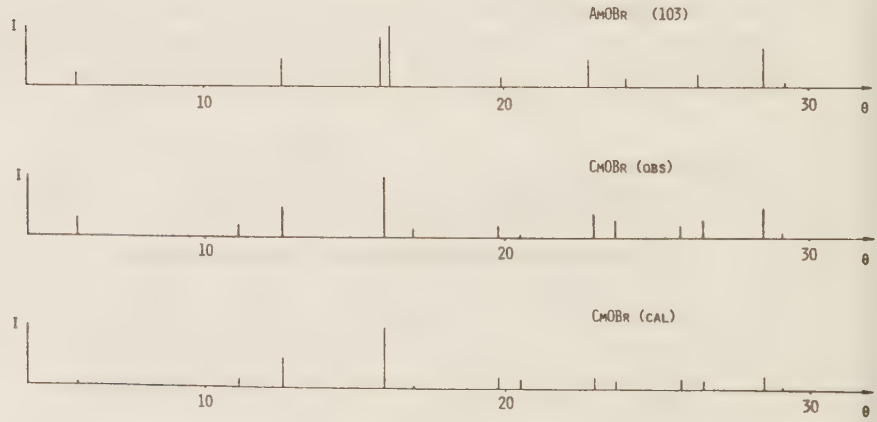


Abb. 39: Vergleich der Linienlagen und Intensitäten von AmOBr mit CmOBr (obs) und CmOBr (cal)

Tabelle 50: Auswertung der Röntgenaufnahme von CmOBr

θ_{obs}	I_{obs}	I_{cal}	d_{obs}	d_{cal}	hkl
5,57	30	4	7,942	7,936	001
11,13	20	12	3,994	3,968	002
12,58	50	49	3,539	3,541	101
15,98	100	56 44	2,800	2,802 2,797	102 110
16,95	15	5	2,644	2,645	003
19,77	20	18	2,279	2,286	112
20,48	5	16	2,203	2,199	103
22,95	40	20	1,977	1,978	200
23,65	30	12	1,922	1,922	113
25,80	20	11 6	1,771	1,774 1,770	104 202
26,55	30	14	1,725	1,727	211
28,50	50	22	1,616	1,616	212
29,13	10	5	1,584	1,584	203

Symmetrie: Tetragonal, PbFCl-Typ

Raumgruppe: $P4/nmm\text{-}D_{4h}^{7}$ (Nr. 129)

$a = 3,956\ \text{Å} \pm 0,008\ \text{Å}$

$c = 7,936\ \text{Å} \pm 0,015\ \text{Å}$

$V = 124,4\ \text{Å}^3$

$Z = 2$

$D_x = 9,09\ g \cdot cm^{-3}$

Symmetr ezentrum. Die graphische Gegenüberstellung der berechneten und experimentell beobachteten Intensitäten für CmOBr weist gute Übereinstimmungen auf, siehe Abb. 39. Die für Curium-Oxidbromid berechneten interatomaren Abstände betragen für Cm-O 2,50 Å, für Cm-Br 3,21 Å und 3,32 Å; zum Vergleich der atomaren Abstände mit PuOBr und AmOBr siehe Tabelle 51. Wie aus Tabelle 52 ersichtlich ist, fügen sich die Gitterdaten von CmOBr gut in die Reihe der bekannten Aktiniden-Oxidbromide ein.

Tabelle 51: Parameter z sowie die Abstände An-O und An-Br im Vergleich für PuOBr, AmOBr und CmOBr

	z_{An}	z_{Br}	An - 4 O (Å)	An - 4 Br gleiche Schicht (Å)	An - Br nächste Schicht (Å)	Lit.
PuOBr	0,161	0,640	2,34	3,21	3,62	(104)
AmOBr	0,1789	0,6183	2,415	3,210	3,36	(103)
CmOBr	0,192	0,610	2,50	3,21	3,32	-

Tabelle 52: Gitterkonstanten von AnOBr mit An = Pu bis Cf

Substanz	a(Å)	c(Å)	c/a	V(Å^3)	Lit.
PuOBr	4,014	7,556	1,882	121,7	(104)
AmOBr	3,982	7,644	1,920	121,2	(103)
CmOBr	3,956	7,936	2,006	124,2	-
BkOBr	3,95	8,1	2,05	126,4	(105)
CfOBr	3,90	8,12	2,08	123,5	(106)

8. Curium-Trihalogenide CmX_3 mit X = F und Cl

Die durchgeführten Untersuchungen an den Trihalogeniden des Elementes 96 konzentrierten sich auf Curium-Trifluorid, CmF_3 und Curium-Trichlorid, $CmCl_3$. Von CmF_3 sollte im Rahmen eines weiteren Vorhabens die spezifische magnetische Suszeptibilität bis zur Temperatur des flüssigen Heliums bestimmt werden. Es galt hier einen geeigneten Darstellungsweg für CmF_3 zu finden. Von $CmCl_3$ sind bis heute nur sehr wenige thermodynamische Daten bekannt, so die Standardbildungsenthalpie (107) und der mit großem Fehler angegebene Schmelzpunkt (22). Daher sollte für $CmCl_3$ ebenso wie für $AmCl_3$ neben genaueren Schmelzpunktswerten auch die Schmelzenthalpie und Schmelzentropie ermittelt werden.

8.1 Curium-Trifluorid, CmF_3

Zur Darstellung von CmF_3 ist primär die Fluorierung von CmO_2 oder Curium-Oxalat mit gasförmigem HF bei höheren Temperaturen geeignet (X), des weiteren die Fällung von $CmF_3 \cdot x\ H_2O$ aus einer Cm^{3+}-Lösung und anschließendes Entwässern im Hochvakuum bei 10^{-4} bis 10^{-5} Torr (XI).

$$2\ CmO_2 + 6\ HF \xrightarrow{500\ ^oC} 2\ CmF_3 + 3\ H_2O + 0{,}5\ O_2 \qquad (X)$$

$$Cm^{3+}_{(aq)} + 3\ F^-_{(aq)} \longrightarrow CmF_3 \cdot x\ H_2O \xrightarrow[\text{Torr}]{10^{-4}-10^{-5}} CmF_3 + x\ H_2O \qquad (XI)$$

Da für den ersten Reaktionsweg keine HF-resistenten Monel- oder Platin-Apparaturen zur Verfügung standen, und der zweite Weg durch den Einsatz einer Hochvakuumanlage unter Gloveboxbedingungen zu aufwendig erschien, sollte eine neue Synthesemöglichkeit zur Darstellung von wasserfreiem CmF_3 entwickelt werden. Ähnlich der Präparation von CmOF aus

$Cm(CH_2FCO_2)_3 \cdot x\ H_2O$ sollte hier durch den thermischen Abbau eines Curium-Trifluoroacetates, $Cm(CF_3CO_2)_3 \cdot x\ H_2O$ Curium-Trifluorid erhalten werden. Diese Reaktion sollte durch die Darstellung von GdF_3 sowie AmF_3 auf seine Eignung überprüft werden.

8.1.1 Synthese von GdF_3 und AmF_3 durch thermischen Abbau der entsprechenden Trifluoroacetate

Zur Präparation von $Gd(CF_3CO_2)_3 \cdot 3\ H_2O$ wurde frisch gefälltes, trockenes $Gd(OH)_3$ in leichtem Überschuß in Trifluor-Essigsäure gegeben. Nach Ende der heftigen Reaktion wurde nicht umgesetztes Hydroxid abzentrifugiert, und die klare Lösung vorsichtig zur Trockene eingedampft. Die Analysedaten wiesen das weiße, röntgenamorphe Produkt als $Gd(CF_3CO_2)_3 \cdot 3\ H_2O$ aus. Der thermische Abbau des Gadolinium-Trifluoroacetates unter Argon wurde mit Hilfe der DTA verfolgt, siehe Abb. 40. Zur Klärung des beobachteten Kurven-

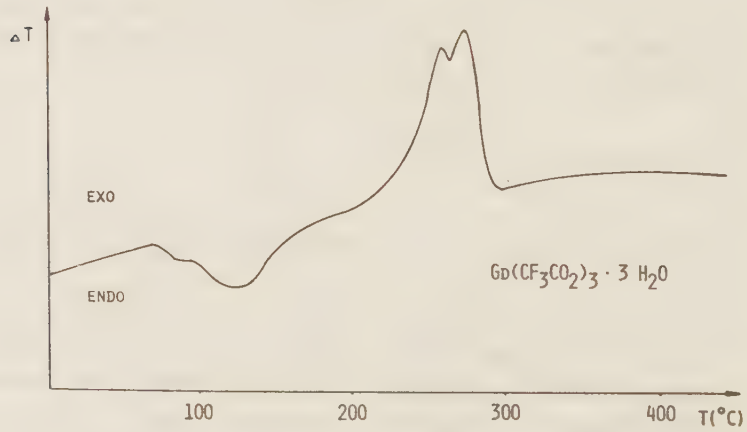


Abb. 40: DTA-Kurve von $Gd(CF_3CO_2)_3 \cdot 3\ H_2O$

verlaufs wurden thermogravimetrische Experimente unternommen, aus denen hervorging, daß im Bereich von 70 °C bis 150 °C das Kristallwasser abgegeben wird. Anschließend beginnt langsam die Zersetzung des gebildeten $Gd(CF_3CO_2)_3$, bis es zwischen 225 °C und 290 °C zu einer stark exothermen Zersetzung unter der Bildung von GdF_3 kommt. Der thermische Abbau von $Gd(CF_3CO_2)_3 \cdot 3\ H_2O$ im Vakuum verlief ähnlich unter Bildung von GdF_3. Die Identifizierung des Reaktionsproduktes erfolgte röntgenographisch.

Entsprechend den Ausführungen zur Präparation von Gadolinium-Trifluoroacetat-Trihydrat erfolgte die Darstellung von blaßrosafarbenem $Am(CF_3CO_2)_3 \cdot x\ H_2O$, es wurden hier nur 5 mg $Am(OH)_3$ eingesetzt. Der thermische Abbau von $Am(CF_3CO_2)_3 \cdot x\ H_2O$ sowohl im Vakuum wie unter Argon lieferte jeweils hexagonal kristallisierendes AmF_3. Entscheidend für die Eignung dieses Reaktionsweges zur Darstellung von CmF_3 war, daß das Kristallwasser vor der Zersetzung von $Gd(CF_3CO_2)_3$ bzw. $Am(CF_3CO_2)_3$ vollständig abgegeben wurde, wodurch die mögliche partielle Bildung von GdOF bzw. AmO_2 sicher ausgeschlossen werden konnte. Der für $Gd(CF_3CO_2)_3 \cdot 3\ H_2O$ beobachtete thermische Abbau steht im Einklang mit den Ergebnissen für die Trifluoroacetate von Lanthan und Neodym (108).

8.1.2 Darstellung von CmF_3

Die Präparation von CmF_3 sollte analog der Synthese von GdF_3 und AmF_3 ausgeführt werden. Da CmF_3 für suszeptometrische Messungen vorgesehen war, mußte bei der Darstellung besonders darauf geachtet werden, daß die Substanz eisenfrei war. So wurden alle verwendeten Gefäße und Geräte in der Glovebox mehrfach gereinigt und, wo dies möglich war, durch neue ersetzt. Die Manipulation der Substanzen erfolgte mit einem Platinlöffelchen (siehe Abb. 1).

In einem Mikrozentrifugenglas wurde zu 80 µl einer 0,01 molaren Trifluor-Essigsäure-Lösung Curium-Hydroxid im Überschuß gegeben. Nach 15 Minuten wurde von nicht umgesetztem Hydroxid abgetrennt und die Lösung vorsichtig unter der IR-Lampe eingedampft. Die isolierte, blaßgelbe und röntgenamorphe Substanz wurde in einem Quarzrohr der Fried-Davidson-Apparatur im Vakuum oder unter Argon innerhalb von 3 Stunden auf 550 °C erhitzt und die Reaktionstemperatur für 3 Stunden gehalten. Von dem weißen Produkt wurde abschließend ein Pulverdiagramm aufgenommen.

8.1.3 Röntgenographische Untersuchung von CmF_3

Nach Auswertung der Röntgenaufnahme von CmF_3, siehe Tabelle 53, wurde ein Strichdiagramm erstellt und mit den Linienlagen von NdF_3 (109) verglichen. Wie aus Abb. 41 hervorgeht, sind CmF_3 und NdF_3 isotyp. Ebenso zeigt die Gegenüberstellung der errechneten Gitterdaten von CmF_3 mit Literaturwerten in Tabelle 54 große Übereinstimmungen. Es konnte somit gezeigt werden, daß der thermische Abbau von $Cm(CF_3CO_2)_3 \cdot x\ H_2O$ im Vakuum und unter Inertgas zur Darstellung von CmF_3 geeignet ist. Die Bestimmung der spezifischen magnetischen Suszeptibilität von CmF_3 steht noch aus.

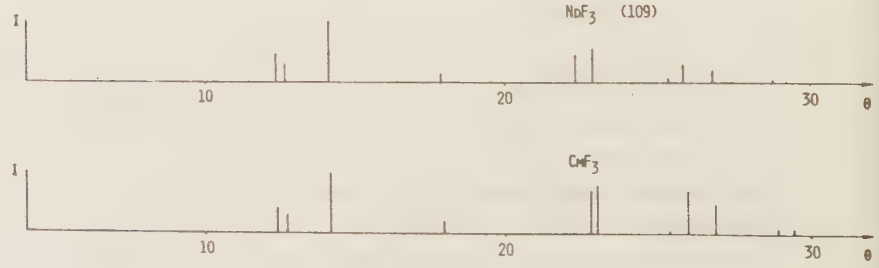


Abb. 41: Vergleich der Linienmuster von CmF_3 und NdF_3

Tabelle 53: Auswertung der Röntgenaufnahme von CmF_3

θ_{obs}	I/I_o	d_{obs}	d_{cal}	hkl
12,43	40	3,581	3,588	002
12,75	30	3,493	3,496	110
14,20	100	3,143	3,143	111
17,95	20	2,501	2,504	112
22,83	70	2,025	2,019	300
23,03	80	1,971	1,974	113
25,38	5	1,799	1,794	004
26,00	70	1,759	1,759	302
26,90	50	1,704	1,698	221
28,93	10	1,594	1,596	114
29,43	10	1,569	1,572	222
33,15	40	1,410	1,412 1,411	214 223
35,13	30	1,340	1,341	304
35,53	20	1,327	1,328	115
36,33	40	1,301	1,300	411

Symmetrie: Hexagonal, LaF_3-Typ

Raumgruppe: $P6_3/mcm\text{-}D_{6h}^2$ (Nr. 193)

a = 6,992 Å ± 0,013 Å

c = 7,177 Å ± 0,013 Å

V = 303,9 $Å^3$

Z = 6

D_x = 9,87 $g \cdot cm^{-3}$

Tabelle 54: Strukturdaten von CmF_3 im Vergleich mit Literaturwerten

	a(Å)	c(Å)	c/a	V(Å^3)	Lit.
CmF_3	6,999	7,179	1,026	304,5	(20)
	7,012	7,198	1,026	306,5	(35)
	6,992	7,177	1,026	303,9	-

8.2 Curium-Trichlorid, $CmCl_3$

Ziel der folgenden physikalisch-chemischen Untersuchungen war es, neben den Schmelzpunkten der Trichloride von Americium und Curium, $AmCl_3$ und $CmCl_3$, auch deren Schmelzenthalpien und Schmelzentropien zu bestimmen. Aus der Vielzahl der möglichen Reaktionen zur Darstellung von Aktiniden-Trichloriden wurde die Umsetzung der Dioxide mit CCl_4 bei 800 °C bis 850 °C ausgewählt.

$$AnO_2 + 2\ CCl_4 \xrightarrow{800\ ^\circ C - 850\ ^\circ C} AnCl_3 + 2\ CO + 5/2\ Cl_2$$

An = Am, Cm

8.2.1 Darstellung von $AmCl_3$ und $CmCl_3$

Zur Präparation von $CmCl_3$ wurden ca. 1,2 mg CmO_2 in ein Quarzrohr mit Innendurchmesser Ø = 4 mm gegeben und, wie aus Abb. 42 ersichtlich, über einen Hahn an die Fried-Davidson-Apparatur angefügt. Der Hahn erwies sich für den Transport der hydrolyseempfindlichen Trichloride unter Vakuum

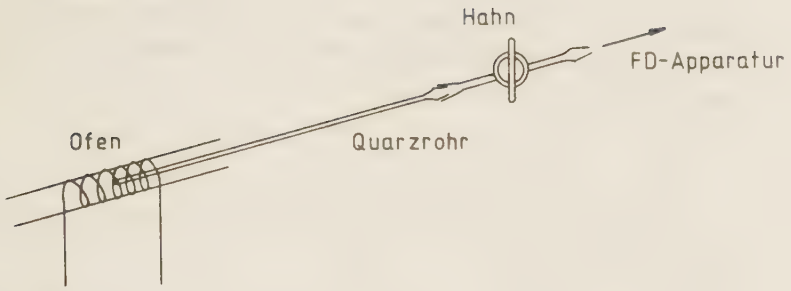


Abb. 42: Ansatz für die Fried-Davidson-Apparatur zur Darstellung von $AmCl_3$ und $CmCl_3$

in die Inertgas-Glovebox als notwendig. Der Rezipient C der Fried-Davidson-Apparatur (Abb. 3) wurde mit über P_2O_5 getrocknetem CCl_4 beschickt. Das CmO_2 wurde nun langsam erhitzt, bis bei einer Temperatur von 400 °C der Reaktionsraum zum erstenmal evakuiert und mit CCl_4-Dampf gefüllt wurde. Im weiteren Verlauf wurde die Reaktionstemperatur auf 800 °C bis 850 °C erhöht und der Probenraum alle 10 Minuten evakuiert bzw. mit gasförmigem CCl_4 belüftet. Die Sublimation des gebildeten $CmCl_3$ konnte beim Evakuieren deutlich verfolgt werden, es schlug sich außerhalb des Ofens am Rand des Quarzrohres als blaßgelber Ring nieder. Nach einer Dauer von 3 Stunden war das vorgelegte CmO_2 fast vollständig umgesetzt. Die Konzentration des $CmCl_3$ auf einen engen Ring erfolgte durch geschicktes Verschieben des Ofens. In der Inertgas-Glovebox wurde das extrem hydrolyseempfindliche $CmCl_3$ auf der Mikrowaage eingewogen und, entsprechend den Proben zur kalorischen Eichung der DTA (vergleiche dazu Abschnitt 2.4), in ein Quarzrohr mit Innendurchmesser Ø = 2 mm überführt und mit einem Mikrogebläsebrenner luftdicht abgeschmolzen.

Die Darstellung von blaßrosafarbenem $AmCl_3$ wurde entsprechend der Präparation von $CmCl_3$ durchgeführt, lediglich wurden hier etwa 2,5 mg $AmCl_3$ eingesetzt. Zur Bestimmung der thermodynamischen Parameter wurde $AmCl_3$ ebenfalls in eine Quarzampulle eingeschmolzen.

8.2.2 Röntgenographische Charakterisierung von $AmCl_3$ und $CmCl_3$

Von $AmCl_3$ und $CmCl_3$ wurden zur Reinheitsprüfung Röntgenaufnahmen nach Debye-Scherrer angefertigt, die Auswertung für $CmCl_3$ ist in Tabelle 55 wiedergegeben. Beim Vergleich der Strichdiagramme mit Literaturdaten konnten keine Verunreinigungen oder Hydrolyseprodukte beobachtet werden, siehe Abb. 43. Die für $CmCl_3$ errechneten kristallographischen Daten weisen gute Übereinstimmungen mit Literaturwerten auf, siehe Tabelle 56.

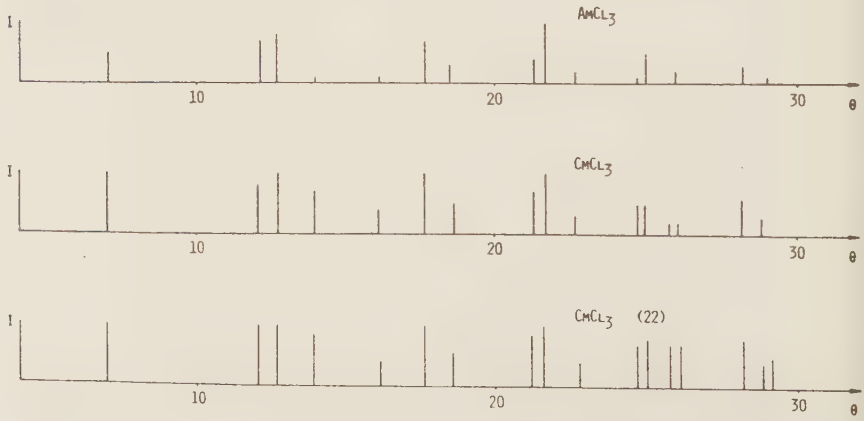


Abb. 43: Linienmuster der präparierten Aktiniden-Trichloride $AmCl_3$ und $CmCl_3$ im Vergleich mit bekannten Daten von $CmCl_3$

Tabelle 55: Auswertung der Röntgenaufnahme von $CmCl_3$

θ_{obs}	I/I_o	d_{obs}	d_{cal}	hkl
6,98	100	6,34	6,38	100
12,10	80	3,678	3,683	110
12,78	100	3,485	3,510	101
14,00	70	3,187	3,189	200
16,15	40	2,771	2,770	111
17,68	100	2,538	2,541	201
18,68	50	2,407	2,411	120
21,30	70	2,122	2,126	300
21,70	100	2,085	2,091	121
22,65	30	2,002	1,996	102
24,75	50	1,841	1,841	220
24,95	50	1,828	1,825	112
25,80	20	1,771	1,769	130
26,10	20	1,752	1,755	202
28,20	60	1,631	1,631	131
28,83	30	1,599	1,595	400

Symmetrie: Hexagonal, UCl_3-Typ

Raumgruppe: $P6_3/m\text{-}C_{6h}^2$ (Nr. 176)

a = 7,366 Å ± 0,020 Å

c = 4,204 Å ± 0,011 Å

V = 197,5 $Å^3$

Z = 2

D_x = 5,89 $g \cdot cm^{-3}$

Tabelle 56: Gegenüberstellung der Gitterparameter von $CmCl_3$

	a(Å)	c(Å)	c/a	V(Å^3)	Lit.
$CmCl_3$	7,368	4,228	0,574	198,8	(20)
	7,380	4,186	0,567	197,4	(21)
	7,374	4,185	0,568	197,1	(22)
	7,366	4,204	0,571	197,5	-

8.2.3 Bestimmung thermodynamischer Daten von $AmCl_3$ und $CmCl_3$

Die Bestimmung der Schmelzpunkte, Schmelzenthalpien und Schmelzentropien von $AmCl_3$ und $CmCl_3$ erfolgte mit Hilfe der DTA-Apparatur. Nach durchgeführter kalorischer Eichung (vergleiche Abschnitt 2.4) wurde die DTA mit den in einer Quarzampulle eingeschmolzenen Trichloriden des Americiums bzw. Curiums beschickt. Um für die Schmelzpunkte, Schmelzenthalpien und -entropien genauere Werte zu ermitteln, wurde mehrmals über den Schmelzpunkt geheizt, bzw. unter den Erstarrungspunkt abgekühlt. Die Schmelztemperaturen von $AmCl_3$ und $CmCl_3$ konnten so zu 718 °C (991 K) und 704 °C (977 K) bestimmt werden, sie liegen damit etwas höher als die in der Literatur angegebenen Daten für $AmCl_3$ mit 715 °C (988 K) (41) bzw. für $CmCl_3$ mit 695 °C (968 K) (22). Durch Ausmessen der erhaltenen Peakflächen aus den DTA-Kurven ergaben sich für die Schmelzenthalpien von $AmCl_3$ und $CmCl_3$ folgende Werte:

$AmCl_3$: $\Delta H_f = 11,5 \pm 0,1$ kcal·Mol^{-1} (48,1 ± 0,4 kJ·Mol^{-1})

$CmCl_3$: $\Delta H_f = 11,5 \pm 0,4$ kcal·Mol^{-1} (47,9 ± 1,6 kJ·Mol^{-1})

Zur Kalkulation der Schmelzentropie ΔS_f wurde Gleichung (XII) herangezogen:

$$\Delta S_f = \Delta H_f / T_m ; \qquad \text{(XII)}$$

Unter Einbeziehung der Schmelztemperaturen konnten so für die Trichloride von Americium und Curium folgende Schmelzentropiewerte errechnet werden:

$AmCl_3$: $\Delta S_f = 11,6 \pm 0,1$ cal·Mol^{-1}·K^{-1} (48,5 ± 0,4 J·Mol^{-1}·K^{-1})
$CmCl_3$: $\Delta S_f = 11,7 \pm 0,4$ cal·Mol^{-1}·K^{-1} (49,0 ± 1,6 J·Mol^{-1}·K^{-1})

Bei den für $CmCl_3$ ermittelten Daten ergeben sich auf Grund der geringeren Einwaage und der dadurch kleineren Peakfläche größere Fehlergrenzen als für die Werte von $AmCl_3$. Tabelle 57 faßt die experimentell bestimmten thermodynamischen Daten von Americium- und Curium-Trichlorid zusammen. In Tabelle 58 sind diese Werte den bisher bekannten Daten der Aktiniden-Trichloride $AnCl_3$ mit An = U, Np, Pu, Bk und Cf gegenübergestellt. Berkelium- und Californium-Trichlorid weisen erheblich niedrigere Schmelzpunkte auf, ihre Überprüfung erscheint daher notwendig.

Tabelle 57: Experimentell bestimmte thermodynamische Daten von $AmCl_3$ und $CmCl_3$

	$AmCl_3$	$CmCl_3$
Schmelzpunkt T_m [K]	991 ± 1	977 ± 1
Schmelzenthalpie ΔH_f [$kJ \cdot Mol^{-1}$]	48,1 ± 0,4	47,9 ± 1,6
Schmelzentropie ΔS_f [$J \cdot Mol^{-1} \cdot K^{-1}$]	48,5 ± 0,4	49,0 ± 1,6

Tabelle 58: Übersicht der bisher bekannten Schmelzpunkte T_m, Schmelzenthalpien ΔH_f und Schmelzentropien ΔS_f der Aktiniden-Trichloride $AnCl_3$ mit An = U bis Cf

Substanz	T_m (K)	ΔH_f ($kJ \cdot Mol^{-1}$)	ΔS_f ($J \cdot Mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	Lit.
UCl_3	1110	46,4	41,8	(110)
$NpCl_3$	1073	-	-	(111)
$PuCl_3$	1040	44,4	42,7	(112)
$AmCl_3$	991	48,1	48,5	-
$CmCl_3$	977	47,9	49,0	-
$BkCl_3$	876	-	-	(22)
$CfCl_3$	848	-	-	(113)

9. Versuche zur Darstellung von Verbindungen mit Curium in höheren Oxidationsstufen

Curium existiert in wässriger Lösung in der Regel nur in der Wertigkeitsstufe + 3. Um die vierwertige Oxidationsstufe zu stabilisieren, sind stark komplexierende Anionen wie Fluorid (114) oder Phosphat-Abkömmlinge (115) notwendig. Während in einer Cm^{4+}-Lösung etwa 45 % Curium pro Stunde reduziert werden, ist Curium(IV) im Festkörper wesentlich länger beständig. Die bekanntesten Verbindungen mit vierwertigem Curium sind CmO_2 und CmF_4 (24), zusätzlich existieren noch wenige Fluorokomplexe wie $LiCmF_5$ (116), $M_7Cm_6F_{31}$ mit M = Na und K (117)(118) und Rb_2CmF_6 (119). Als Mischoxid mit Curium(IV) ist bis heute nur $BaCmO_3$ (35) bekannt.

Vergleicht man die bekannten Oxidationsstufen der leichteren Aktiniden mit den für Curium beschriebenen Wertigkeiten, so ist beim Übergang von Americium zu Curium ein starker Sprung festzustellen, siehe Tabelle 59. Potentialbetrachtungen für höhere Oxidationszahlen von Curium in Lösung basieren hauptsächlich auf spektroskopischen Untersuchungen und Vergleichen mit den leichteren Aktiniden. Sie ergaben, daß Cm(VII) in Lösung instabil sein sollte, $E^o(Cm^{VII}/Cm^{VI})$ = 2,7 V (120). Dagegen sollte Cm(VI) mit einem Potential von $E^o(Cm^{VI}/Cm^{V})$ = 1,5 V (120) in Lösung beständig sein. Für das Potential Cm^{V}/Cm^{IV} liegen zwei Werte vor, $E^o(Cm^{V}/Cm^{IV})$ = 1,1 V (121) bzw. 1,7 V (120), wobei der zweite Wert im Vergleich zu den entsprechenden Potentialen von Plutonium und Americium als zu hoch erscheint. Für Curium-Festkörper sind keine Potentialbetrachtungen bekannt.

Mehrere Untersuchungen widmeten sich bereits dem Problem der Stabilität höherer Wertigkeitsstufen von Curium. Dabei ist bisher der Nachweis von Cm(VI) in Lösung nur durch Tracermethoden gelungen (122). Beim β-Zerfall von Americium-242 ($T_{1/2}$ = 16 h)(3) in einer Americium(V)-Verbindung, dem

Tabelle 59: Bekannte Wertigkeiten der Aktiniden von Ac bis Bk, die beständigsten Oxidationsstufen sind unterstrichen

Elektronenkonfiguration	$7s^2$ $6d^1$	Ac $5f^0$	Th $5f^1$	Pa $5f^2$	U $5f^3$	Np $5f^4$	Pu $5f^5$	Am $5f^6$	Cm $5f^7$	Bk $5f^8$
								+2	+2	
		+3		+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3
			+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4
				+5	+5	+5	+5	+5	?	
					+6	+6	+6	+6	?	
						+7	+7	+7		

$K_3AmO_2(CO_3)_2$, soll Curium sechswertig als CmO_2^{2+} vorliegen, was nach Lösen dieser Verbindung durch das Extraktionsverhalten nachgewiesen wird. Auf Grund von thermochromatographischen Untersuchungen von CmF_4 mit einem Gasgemisch aus F_2 und BF_3 werden gasförmige Produkte als CmF_6 und $CmOF_3$, mit Cm(VI) und Cm(V) beschrieben (123). Bisher ist jedoch der exakte Nachweis von Cm(V) und Cm(VI) im Festkörper nicht gelungen, es sind keine Curium-Verbindungen mit diesen Wertigkeiten beschrieben bzw. röntgenographisch oder analytisch charakterisiert. Ebenso sind noch keine für Curium(V) oder Curium(VI) charakteristischen UV-Spektren in Lösung oder im Festkörper bekannt. Zum Abschluß der vorliegenden Arbeit sollte ein Einstieg für weitergehende Untersuchungen in die Problematik der Synthese von Curium(IV)-, Curium(V)- und Curium(VI)-Festkörpern geschaffen werden.

9.1 Allgemeine Betrachtungen zur Stabilität höherer Wertigkeiten bei den leichteren Aktiniden

Neben der Stabilisierung einer höheren Oxidationsstufe (+4, +5 oder +6) in Lösung durch Komplexierung mit Fluorid, Phosphat oder Carbonat ist die Komplexbildung im Festkörper ebenfalls möglich. Dies wurde für Uran, Neptunium, Plutonium und Americium an Hand der Bildung von verschiedenen Mischoxiden mit den Alkalimetallen (Li, Na, K, Rb und Cs) gezeigt. Um die Bildungsmöglichkeiten z. B. von Curium(VI)-Verbindungen qualitativ zu beurteilen, wurden für verschiedene Alkali-Aktiniden-Oxide die Bildungsenthalpien und die thermische Stabilität verglichen. Unter der Voraussetzung einer kontinuierlichen Abnahme der Zersetzungstemperatur ist aus Tabelle 60 ersichtlich, daß die Bildung von Li_4CmO_5 wahrscheinlicher sein sollte als von Li_6CmO_6. Im Gegensatz dazu erscheint die thermische Stabilität von Na_6CmO_6 größer als die von Na_4CmO_5 (siehe Tabelle 61), da für Na_4AmO_5

Tabelle 60: Zersetzungstemperaturen von Li_4AnO_5 und Li_6AnO_6 für An = U, Np, Pu und Am

	Li_4AnO_5	Li_6AnO_6
U	>1000 °C (124)	850 °C (125)
Np	1000 °C (126)	650 °C (126)
Pu	900 °C (126)	800 °C (126)
Am	550 °C (70)	400 °C (70)

Tabelle 61: Zersetzungstemperaturen von Na_4AnO_5 und Na_6AnO_6 mit An = U, Np, Pu und Am

	Na_4AnO_5	Na_6AnO_6
U	1000 °C (124)	-
Np	800 °C (126)	650 °C (126)
Pu	900 °C (126)	750 °C (126)
Am	350 °C (70)	600 °C (70)

Tabelle 62: Zersetzungstemperaturen von K_2AnO_4, Rb_2AnO_4 und Cs_2AnO_4 mit An = U, Np, Pu und Am

	K_2AnO_4	Rb_2AnO_4	Cs_2AnO_4
U	800 °C (127)	800 °C (127)	750 °C (128)
Np	800 °C (127)	775 °C (127)	775 °C (127)
Pu	650 °C (127)	650 °C (127)	650 °C (127)
Am	300 °C (129)	300 °C (129)	300 °C (129)

eine sehr niedrige Zersetzungstemperatur beobachtet wird. Sehr ungünstig ist die Bildung von M_2CmO_4 (mit M = K, Rb und Cs), da hier schon bei den entsprechenden Americium-Verbindungen ein starkes Absinken der Zersetzungstemperaturen ermittelt wurde, siehe Tabelle 62. Die günstigsten Reaktionstemperaturen werden somit für eine Bildung von Li_4CmO_5 im Bereich von 350 °C bis 400 °C, für Na_6CmO_6 bei 400 °C bis 450 °C und für M_2CmO_4 bei etwa 200 °C erwartet.

Bei den Darstellungsversuchen mußte unbedingt die geringe thermische Stabilität des eingesetzten CmO_2 berücksichtigt werden. Wie schon in Abschnitt 4.1 erläutert, gibt CmO_2 bereits oberhalb 380 °C partiell Sauerstoff ab, was zur Bildung von nichtstöchiometrischen Oxiden mit einem geringen Gehalt an Cm(III) führt.

9.2 Untersuchungen im System Li_2O/CmO_2

Bei den durchgeführten Versuchen zur Darstellung eines Lithium-Curium-Mischoxides wurde Li_2O und CmO_2 im Temperaturbereich von 300 °C bis 700 °C mit Molverhältnissen von 2:1 bis 5:1 umgesetzt. Dabei konnte weder unter Sauerstoff noch unter Ozon die Bildung einer fünfwertigen Curiumverbindung, wie etwa Li_3CmO_4 oder Li_7CmO_6, noch einer sechswertigen Cm-Verbindung, wie Li_4CmO_5 oder Li_6CmO_6, beobachtet werden. Dagegen konnte eine dem Li_2AmO_3 (70) entsprechende Phase, Li_2CmO_3 über den weiten Temperaturbereich von 300 °C bis 650 °C röntgenographisch nachgewiesen werden. Die Reindarstellung von Li_2CmO_3 glückte nicht, da es offensichtlich nur in Gegenwart eines Überschusses von Li_2O stabil ist. Sobald überschüssiges Li_2O wegsublimiert ist, tritt der Zerfall von Li_2CmO_3 in CmO_{2-x} und Li_2O selbst bei Temperaturen unter 400 °C ein.

Trotz ausgiebiger Bemühungen gelang es nicht, durch Umsetzung von Li_2CmO_3 und Li_2O Verbindungen wie Li_8CmO_6, Li_7CmO_6, Li_6CmO_6 oder Li_4CmO_5 darzustellen, die für die Aktiniden Neptunium, Plutonium und Americium (126)(70) wohl bekannt sind. Dennoch ist bemerkenswert, daß die thermische Stabilität von Cm^{4+} in Li_2CmO_3 in Gegenwart von überschüssigem Li_2O bis 650 °C reicht.

9.2.1 Darstellung von Li_2CmO_3

Die Umsetzung von Li_2O mit CmO_2 unter Sauerstoff-Atmosphäre erfolgte in einer der Zersetzungsapparatur in Abb. 11 entsprechenden Anordnung in einem Mikrogoldschiffchen. Der schwache Sauerstoff-Strom wurde zur Entfernung von CO_2 und H_2O durch Waschflaschen mit KOH-Lösung und konz. H_2SO_4 bzw. festem KOH und Molekularsieb (3 Å) mit Feuchtigkeits-Indika-

tor geleitet. Auf Grund seiner Flüchtigkeit bei den Reaktionsbedingungen mußte ein Überschuß an Li_2O eingesetzt werden. Die besten Ergebnisse für die Darstellung von Li_2CmO_3 wurden bei Umsetzungen von Li_2O und CmO_2 im Verhältnis von 2:1 für 30 Minuten unter Sauerstoff bei 550 °C erzielt. Das schwarze, mäßig hygroskopische Reaktionsprodukt wurde sofort röntgenographisch untersucht.

Von Li_2CmO_3 konnten keine UV-Absorptionsspektren aufgenommen werden, da das Lithium-Curium-Mischoxid weder in 5 m CsF-Lösung noch in 5 m LiOH-Lösung löslich ist. Nach Zugabe von 1 n $HClO_4$ zu Li_2CmO_3 zeigte sich kurz eine oliv-grüne Färbung, die für das Vorliegen von Cm^{4+} spricht. Beim angefertigten UV-Spektrum konnten nur die für Cm(III) typischen Linien beobachtet werden, da Curium(IV) in 1 n $HClO_4$ sofort reduziert wird.

9.2.2 Röntgenographische Untersuchung von Li_2CmO_3

Li_2CmO_3 wurde nur im Gemisch mit überschüssigem Li_2O erhalten, deshalb wurde bei der Auswertung der angefertigten Debye-Scherrer-Pulveraufnahmen die Interferenzen von Li_2O ausgesondert. Die dem Li_2CmO_3 zugeschriebenen Reflexe faßt Tabelle 63 zusammen, einen Vergleich der Strichdiagramme von Li_2CmO_3 mit dem nichtindizierten Li_2AmO_3 (70) zeigt Abb. 44. Die großen Übereinstimmungen deuten auf das Vorliegen von isotypen Verbindungen. Die für Li_2CmO_3 beobachteten Linienlagen konnten bis auf eine Interferenz vorläufig tetragonal indiziert werden. Eine der kubisch kristallisierenden Modifikation von Li_2AmO_3 (130) entsprechende Curium-Verbindung konnte im untersuchten Temperaturbereich nicht beobachtet werden. Auf Grund der geringen vorhandenen Substanzmengen und des Li_2O-Überschusses konnten keine chemischen Analysen durchgeführt werden.

Tabelle 63: Auswertung der Röntgenaufnahme von Li_2CmO_3

θ_{obs}	I/I_o	d_{obs}	d_{cal}	hkl
5,35	50	8,27	8,30	100
10,70	20	4,152	4,150	200
12,00	60	3,708	3,712	210
13,15	30	3,389	3,409	211
14,23	20	3,136	-	-
15,23	60	2,935	2,934	220
16,10	40	2,780	2,777	221
16,25	100	2,755	2,767	300
17,85	10	2,515	2,511	311
21,08	20	2,143	2,153	004
22,50	50	2,014	2,013	410
23,23	60	1,945	1,956	330
28,83	60	1,599	1,599	511
30,00	20	1,542	1,541	520
30,98	10	1,498	1,494	404
33,55	40	1,395	1,394	116

Symmetrie: Tetragonal

Raumgruppe: ?

$a = 8{,}300\ \text{Å} \pm 0{,}022\ \text{Å}$

$c = 8{,}611\ \text{Å} \pm 0{,}023\ \text{Å}$

$V = 593{,}2\ \text{Å}^3$

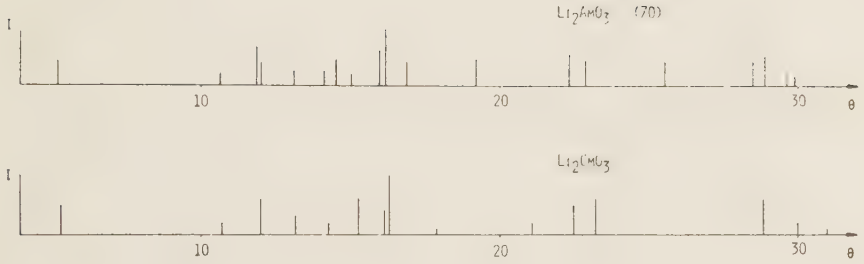


Abb. 44: Strichdiagramme von Li_2AmO_3 und Li_2CmO_3 im Vergleich

9.3 Untersuchungen im System Na_2O/CmO_2

Die im System Na_2O und CmO_2 durchgeführten Untersuchungen beschränkten sich auf ein Molverhältnis von 3:1 bis 4:1 im Temperaturbereich von 350 °C bis 500 °C. Entsprechend den Experimenten im System Li_2O/CmO_2 wurde unter Sauerstoff in einem Goldschiffchen umgesetzt. Die anfallenden Reaktionsprodukte wiesen eine Farbänderung nach dunkelbraun auf und waren äußerst hygroskopisch. Die angefertigten Röntgendiagramme wiesen überraschenderweise das Vorliegen von Na_3CmO_4, also einer Curium(V)-Verbindung, neben CmO_2 aus. Zur Erhärtung dieses Ergebnisses erscheint die Reindarstellung von Na_3CmO_4 in Milligramm-Mengen vordringlich und eine anschließende analytische bzw. zur Manifestierung der Curium-Wertigkeitstufe +5 eine suszeptometrische und Mössbauer-spektroskopische Untersuchung notwendig.

Die Bildung weiterer ternärer Natrium-Curium-Mischoxide konnte im untersuchten Bereich nicht beobachtet werden. Ungeklärt bleibt, warum es unter gleichen Bedingungen in den Systemen Li_2O/CmO_2 und Na_2O/CmO_2 zur Bildung von verschiedenen Verbindungstypen mit unterschiedlichen Wertigkeitsstufen kommt. In der Regel wurde bisher bei den Umsetzungen von Aktiniden-Dioxiden mit Li_2O und Na_2O unter gleichen Bedingungen die Bildung von Verbindungen mit gleicher Oxidationszahl beobachtet.

9.3.1 Präparation von Na_3CmO_4

Zur Synthese von Na_3CmO_4 wurde CmO_2 mit Na_2O_2, welches sich thermisch zu Na_2O abbaut, im Molverhältnis von 1:3 zur Reaktion gebracht. Analog der Darstellung von Li_2CmO_3 mußte auch hier ein Überschuß an Alkali-Oxid eingesetzt werden. Unter H_2O- und CO_2-freiem Sauerstoff wurde der gut durchmischte

Ansatz für 30 Minuten auf 450 °C aufgeheizt. Zum Beschicken der Quarz-Röntgenkapillare wurde das dunkelbraune, extrem hygroskopische Reaktionsprodukt in einem Exsikkator über KOH in die Inertgas-Glovebox transferiert.

Bei den UV-spektroskopischen Untersuchungen von Na_3CmO_4 konnten nur die für Curium(III) charakteristischen Linien beobachtet werden, Cm(V) wird in wässriger Lösung sofort reduziert. Nach dem Lösen von Na_3CmO_4 in 5 m LiOH wurde für etwa 5 Sekunden eine braune Färbung beobachtet, nach Reduktion der vorhandenen Curium-(V)-Spezies, vielleicht CmO_2^+, fiel sofort Curium-(III)-Hydroxid aus. Die Lösung des weißen Niederschlags in 1 n $HClO_4$ zeigte nur das Vorliegen von Cm^{3+} an.

9.3.2 Röntgenographische Untersuchung von Na_3CmO_4

Die Auswertung der angefertigten Pulveraufnahmen wiesen das Vorliegen von Na_3CmO_4 neben CmO_2 aus, die dem Na_3CmO_4 zugeschriebenen Interferenzen gibt Tabelle 64 wieder. Auf Grund der großen Übereinstimmungen mit Na_3UO_4 (131)(132) besitzt Na_3CmO_4 die NaCl-Struktur, vermutlich Raumgruppe $Fm3m\text{-}O_h^5$ (Nr. 225). Unter der Voraussetzung von einer Formeleinheit pro Elementarzelle sind die Curium- und die Natrium-Atome statistisch auf die spezielle Punktlage 4 (a) verteilt, die Sauerstoff-Atome besetzen die spezielle Punktlage 4 (b). Die Struktur des Na_3CmO_4 wird demnach aus zwei ineinandergestellten, kubisch-flächenzentrierten Gittern aufgebaut, wobei jeweils die Sauerstoff- und die Metall-Atome eines der fcc-Gitter bilden. Mit Hilfe von LAZY PULVERIX konnte für Na_3CmO_4 eine Intensitätsrechnung unter Berücksichtigung der oben angeführten Besetzung der Punktlagen in der Raumgruppe Fm3m durchgeführt werden, die berechneten Intensitätsdaten stimmen sehr gut mit den experimentell beobachteten Werten

Tabelle 64: Auswertung der Röntgenaufnahme von Na_3CmO_4

θ_{obs}	I_{obs}	I_{cal}	d_{obs}	d_{cal}	hkl
16,08	80	80	2,783	2,783	111
18,65	100	100	2,411	2,410	200
26,90	70	66	1,704	1,704	220
32,06	50	37	1,452	1,454	311
33,63	30	21	1,392	1,392	222
39,75	20	10	1,206	1,205	400
44,15	30	17	1,107	1,106	331
45,70	40	28	1,077	1,078	420
51,55	20	25	0,984	0,984	422
56,20	20	14 5	0,928	0,928	511 333

Symmetrie: Kubisch, NaCl-Typ

Raumgruppe: $Fm3m\text{-}O_h^5$ (Nr. 225) (?)

$a = 4,8207\ \text{Å} \pm 0,0026\ \text{Å}$

$V = 112,0\ \text{Å}^3$

$Z = 1$

$D_x = 5,59\ g \cdot cm^{-3}$

überein, siehe Tabelle 64. Tabelle 65 vergleicht die für Na_3CmO_4 errechnete Gitterkonstante mit den Parametern von Na_3UO_4 (132) und Na_3AmO_4 (70). Ungeklärt ist in diesem Zusammenhang die Struktur von Na_3NpO_4 und Na_3PuO_4 (126). Für diese Verbindungen wird auf Grund röntgenographischer Untersuchungen ein niedersymmetrisches Gitter mit NaCl-Überstruktur vermutet. Es ist nicht bekannt, warum für Na_3NpO_4 und Na_3PuO_4 eine andere Struktur als für Na_3UO_4, Na_3AmO_4 und Na_3CmO_4 beobachtet wird. Hier kann nur eine systematische analytische und röntgenographische Untersuchung der Natrium-Oxometallate(V) von Uran bis Curium einen weiteren Einblick verschaffen.

Bemerkenswert ist beim Vorliegen der NaCl-Struktur für Na_3CmO_4, daß es nicht zu der erwarteten Bildung von CmO_2^+, der linearen "Curyl"-Gruppierung im Festkörper kommt, sondern die 6 oktaedrisch um ein Curium-Atom angeordneten Sauerstoff-Atome jeweils den gleichen Abstand zum Aktiniden-Atom einnehmen.

Tabelle 65: Vergleich der Gitterkonstanten von Na_3CmO_4 mit den Daten für Na_3UO_4 und Na_3AmO_4

Substanz	a(Å)	V(Å^3)	D_x ($g \cdot cm^{-3}$)	Lit.
Na_3UO_4	4,77	108,5	5,68	(132)
Na_3AmO_4	4,757	107,6	5,77	(70)
Na_3CmO_4	4,821	112,0	5,59	-

9.4 Versuche zur Darstellung von M_2CmO_4 mit M = Cs

Wie bereits in Abschnitt 9.1 diskutiert, sollte die Darstellungstemperatur für die Curium-Verbindungen vom Typ M_2CmO_4 mit M = K, Rb und Cs unter 250 °C liegen. Bei den Versuchen zur Synthese von Cs_2CmO_4 wurden ca. 50 µg CmO_2 im Goldschiffchen mit dem 10-fachen Überschuß an CsOH-Lösung versetzt, unter der IR-Lampe vorsichtig eingedampft und, entsprechend den Präparationen von Li_2CmO_3 und Na_3CmO_4, unter CO_2- und H_2O-freiem Sauerstoff im Temperaturbereich von 150 °C bis 250 °C umgesetzt. Die Pulverdiagramme der schwarzen, nicht hygroskopischen Produkte konnten nicht interpretiert werden. Röntgeninterferenzen, die auf eine Bildung von Cs_2CmO_4, mit Cm(VI), oder von Cs_2CmO_3, einer Cm(IV)-Verbindung, deuteten, konnten jedenfalls nicht beobachtet werden.

10. Zusammenfassung und Ausblick

Die durchgeführten Arbeiten an Element 96, Curium konzentrierten sich vor allem auf die Synthese und röntgenographische Charakterisierung von neuen, bisher unbekannten Curium-Festkörpern. Eine Zusammenfassung der in der vorliegenden Arbeit mit mikrochemischen Arbeitsmethoden an Substanzmengen kleiner 100 µg dargestellten und mit Hilfe von Debye-Scherrer-Pulveraufnahmen untersuchten Curium-Verbindungen bietet Tabelle 66. Für einen Teil der charakterisierten Curium-Phasen konnte die Indizierung mit einer Intensitätsrechnung manifestiert werden, bei zwei Curium-Salzen gelang sogar über die Rechnung mit SHELX-76 eine Verfeinerung der Atompositionen.

Hervorzuheben ist an dieser Stelle, daß in die Chemie der ternären Curium-Oxide ein großer Einblick gewonnen werden konnte. So gelang im Rahmen der durchgeführten Arbeiten die Darstellung und Charakterisierung der ersten $CmXO_3$-Phasen (mit X = Sc, V, Cr und Fe) mit orthorhombisch verzerrter Perowskit-Struktur. Die ersten Curium-Verbindungen vom Typ $Cm(XO_4)_3$ mit X = Re und vom Typ $Cm_2(XO_4)_3$ mit X = Mo und W werden beschrieben, ebenso weitere neue $CmXO_4$-Phasen.

Bei den Untersuchungen an Curium-Trihalogeniden und Curium-Oxidhalogeniden gelang die Darstellung und Charakterisierung von CmOF und CmOBr. Am Beispiel des Curium-Oxidchlorids wurde die durch die intensive α-Strahlung des Curium-244 hervorgerufene Änderung der Gitterparameter zeitlich verfolgt. Für Curium-Trifluorid konnte ein neuer Syntheseweg durch die Pyrolyse von Curium-Trifluoroacetat eröffnet werden. Neben den Schmelzpunkten konnten auch die Schmelzenthalpien und Schmelzentropien von $CmCl_3$ und $AmCl_3$ mit Hilfe der DTA-Apparatur bestimmt werden.

Tabelle 66: Zusammenstellung der im Rahmen der vorliegenden Arbeit dargestellten und röntgenographisch charakterisierten Curium-Verbindungen

Substanz	a(Å)	b(Å)	c(Å)	α(°)	β(°)	V(Å^3)	Symm.
CmO_2	5,369					154,8	(k)
$CmScO_3$	5,532	5,753	7,987			254,2	(o)
$CmVO_3$	5,428	5,571	7,766			234,8	(o)
$CmCrO_3$	5,403	5,508	7,669			228,2	(o)
$CmFeO_3$	5,414	5,579	7,739			233,8	(o)
$CmPO_4 \cdot 0,5\ H_2O$	7,00		6,39			271,1	(h)
$CmAsO_4$	6,823	7,036	6,621		105,19	306,7	(m)
$CmVO_4$	7,290		6,417			341,0	(t)
$CmCrO_4$	7,242		6,353			333,2	(t)
$Cm_2(MoO_4)_3$	5,250		11,496			316,9	(t)
$Cm_2(WO_4)_3$	7,714	11,556	11,450		109,14	964,3	(m)
$Cm(ReO_4)_3 \cdot x\ H_2O$	5,636	7,674	15,401			666,1	(o)
$Cm(ReO_4)_3$	10,065		6,294			552,2	(h)
CmOF	6,843			32,80		83,6	(r)
CmOCl	3,983		6,738			106,9	(t)
CmOBr	3,956		7,936			124,4	(t)
CmF_3	6,992		7,177			303,9	(h)
$CmCl_3$	7,366		4,204			197,5	(h)
$Cm(HCOO)_3$	6,272			115,46		132,1	(r)
$Cm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\ H_2O$	11,23	9,60	10,22		114,64	1002,3	(m)
Li_2CmO_3	8,300		8,611			593,2	(t)
Na_3CmO_4	4,821					112,0	(k)

Symmetrien:
(k) Kubisch
(t) Tetragonal
(h) Hexagonal
(r) Rhomboedrisch
(o) Orthorhombisch
(m) Monoklin

Zwei Curium-Salze mit organischen Anionen, Curium-Oxalat-Decahydrat, $Cm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\ H_2O$, und Curium-Formiat, $Cm(HCOO)_3$, konnten präpariert und röntgenographisch untersucht werden. Die Bedingungen ihrer thermischen Konversion zu CmO_2 und Cm_2O_3 konnten, ebenso wie für Curium-Nitrat-Hydrat, ermittelt werden.

Zur Darstellung von Verbindungen mit Curium in höheren Oxidationsstufen wurden Untersuchungen in den Systemen Li_2O/CmO_2, Na_2O/CmO_2 und Cs_2O/CmO_2 durchgeführt. Es gelang die Darstellung und röntgenographische Untersuchung einer neuen Curium-(IV)-Verbindung, Li_2CmO_3. Bemerkenswert ist die thermische Stabilität von Cm(IV) in Li_2CmO_3, die in Gegenwart eines Li_2O-Überschusses bis 650 °C reicht. Noch bedeutender ist die Synthese des allerersten Curium-(V)-Festkörpers, Na_3CmO_4. Zur Manifestation dieser neuen Wertigkeitsstufe für Curium sollten noch Mössbauer-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt bzw. die spezifische magnetische Suszeptibilität von Na_3CmO_4 bestimmt werden. Durch systematische Ausweitung der Untersuchungen sollten besonders in den Systemen Li_2O/CmO_2 im Temperaturbereich unter 350 °C und Na_2O/CmO_2 im Bereich von 250 °C bis 700 °C weitere Curium-Verbindungen mit den Oxidationszahlen IV und V darstellbar sein, eventuell könnte sogar die Synthese eines Curium-VI-Festkörpers, wie etwa Na_6CmO_6, gelingen.

11. Literatur

1) G. T. Seaborg, R. A. James, A. Ghiorso
The New Element Curium (Atomic Number 96)
in: G. T. Seaborg, J. J. Katz, W. M. Manning
The Transuranium Elements
National Nuclear Energy Series, Vol. IV, 14 B, S. 1554
McGraw-Hill Book Comp., New York, 1949

2) L. B. Werner, I. Perlman
First Isolation of Curium
J. Am. Chem. Soc. 73, 5215 (1951)
UCRL-156 (1948) bzw. AECD-2729 (1948)

3) W. Seelmann-Eggebert, G. Pfennig, H. Münzel, H. Kleve-Nebenius
Karlsruher Nuklidkarte, 5. Auflage 1981
Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Radiochemie

4) W. D. Burch, J. E. Bigelow, L. J. King
Transuranium Processing Plant Semiannual Report for Production, Status and Plans for Period Ending December 31, 1970
ORNL-4666 (1971)

5) K. M. Glover, J. Milsted
Half-Life of Curium-242
Nature 173, 1238 (1954)

6) W. C. Bentley
Alpha Half-Life of 244-Cm
J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 2007 (1968)

7) M. Wantschik
Bestimmung der Curiumbildung in Leichtwasserreaktoren und Vergleich mit Berechnungen
KfK-3316, März 1982

8) T. D. Chikalla, L. Eyring
The Curium-Oxygen System
J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 85 (1969)

9) H. O. Haug
Curium Sesquioxide Cm_2O_3
J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 2753 (1967)

10) L. V. Sudakov, I. I. Kapshukov
X-Ray Studies of Curium-Oxides
in: V. I. Spitsyn, J. J. Katz
Proceedings of the Moscow Symposium on the Chemistry of Transuranium Elements, S. 201 ff
Pergamon Press, New-York, Oxford, 1976

11) W. C. Mosley
Phases and Transformations in the Curium-Oxygen System
J. Inorg. Nucl. Chem. 34, 539 (1972)

12) J. C. Wallmann
A Structural Transformation of Curium Sesquioxide
J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 85 (1969)

13) M. Noé, J. Fuger, G. Duyckaerts
Some Recent Observations on Curium Sesquioxide
Inorg. Nucl. Chem. Letters 6, 111 (1971)

14) W. C. Mosley
Self-Radiation Damage in Curium-244 Oxide and Aluminate
J. Am. Ceram. Soc. 54, 475 (1971)

15) M. Noé, J. Fuger
Self-Radiation Effects on the Lattice Parameter of 244-CmO_2
Inorg. Nucl. Chem. Letters 7, 421 (1971)

16) D. Damien, J. P. Charvillat, W. Müller
Preparation and Lattice Parameters of Curium Sulfides and Selenides
Inorg. Nucl. Chem. Letters 11, 451 (1975)

17) R. G. Haire, J. A. Fahey
The Oxysulfates and Oxysulfides of Americium, Curium and Berkelium
J. Inorg. Nucl. Chem. 35, 165 (1973)

18) W. H. Hale, W. C. Mosley
Preparation of Curium Oxisulfate and Curium Oxide by Resin Calcination
J. Inorg. Nucl. Chem. 35, 165 (1973)

19) D. Damien, A. Wojakowski, W. Müller
Curium Tellurides
Inorg. Nucl. Chem. Letters 12, 441 (1976)

20) L. B. Asprey, T. K. Keenan, F. H. Kruse
Crystal Structures of the Trifluorides, Trichlorides, Tribromides, and Triiodides of Americium and Curium
Inorg. Chem. 4, 985 (1965)

21) J. C. Wallmann, J. Fuger, J. R. Peterson, J. L. Green
Crystal Structure and Lattice Parameters of Curium Trichloride
J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 2745 (1967)

22) J. R. Peterson, J. H. Burns
Single Crystal and Powder Diffraction Studies of Curium-248-Trichloride, 248-$CmCl_3$
J. Inorg. Nucl. Chem. 35, 1525 (1973)

23) J. L. Burnett
Melting Points of CmF_3 and AmF_3
J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 2454 (1966)

24) L. B. Asprey, F. H. Ellinger, S. Fried, W. H. Zachariasen
Evidence for Quadrivalent Curium, II. Curium Tetrafluoride
J. Am. Chem. Soc. 79, 5825 (1957)

25) L. B. Asprey, T. K. Keenan
Tetravalent Americium and Curium: The Absorption Spectra of the Tri- and Tetrafluorides of these Elements
J. Inorg. Nucl. Chem. 7, 27 (1958)

26) J. P. Charvillat, U. Benedict, D. Damien, W. Müller
Preparation et Parametres de Maille de Quelques Pnictures D' Americium et de Curium
Radiochem. Radioanal. Letters 20, 371 (1975)

27) J. N. Stevenson, J. R. Peterson
Some New Microchemical Techniques Used in the Preparation and Study of Transplutonium Elements and Compounds
Microchem. J. 20, 213 (1975)

28) F. Weigel, R. Marquart
Preparation and Properties of Some Curium Silicides
J. Less-Common Met. 90, 283 (1983)

29) B. Erdmann
Darstellung von Actiniden/Lanthaniden-Edelmetall (Pt, Pd, Ir, Rh) Legierungsphasen durch gekoppelte Reduktion
KfK-1444, Oktober 1971

30) U. Benedict, K. Buijs, C. Donfour, J. C. Toussaint
Preparation and X-Ray Diffraction Study of $PaBe_{13}$, $AmBe_{13}$ and $CmBe_{13}$
J. Less-Common Met. 42, 345 (1975)

31) I. B. de Alleluia
Festkörperchemische Untersuchungen zum System Uranoxid-Dysprosiumoxid und über Silikate der dreiwertigen Transurane (Pu, Am, Cm)
KfK-2849, August 1979

32) F. Weigel, H. Haug
Zur Kenntnis des Curium(III)-Phosphats
Radiochim. Acta 4, 227 (1965)

33) C. Keller, K. H. Walter
Darstellung, Gitterkonstanten und chemische Eigenschaften einiger ternärer Oxide des Plutoniums, Americiums und Curiums vom Typ $Me^{III}_{x}{}^{V}O_{4}$
J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 1253 (1965)

34) S. E. Nave, R. G. Haire, P. G. Huray
Magnetic susceptibility of tetravalent curium compounds
J. Less-Common Met. 93, 360 (1983)

35) S. E. Nave, R. G. Haire, P. G. Huray
Magnetic properties of actinide elements having the 5 f^6 and 5 f^7 electronic configurations
Phys. Rew. 28 B, 2317 (1983)

36) B. B. Cunningham
Microchemical Methods Used in Nuclear Research
Nucleonics 5, 62 (1949)
UCRL-424 (1949)

37) B. B. Cunningham
Submicrogram Methods Used in Studies of the Synthetic Elements
Microchem. J. Symp. 1, 69 (1961)

38) S. Fried, N. Davidson
The Preparation of Solid Neptunium Compounds
J. Am. Chem. Soc. 70, 3539 (1948)

39) F. Weigel, V. Scherer
Die Chemie des Promethiums, V. Über ternäre Oxide vom Typ $PmXO_3$
Radiochim. Acta 7, 51 (1967)

40) F. D. Wittmann
Beiträge zur Darstellung von Am-241 Metall und einiger 241-Americium-Silicide
Dissertation, München, 1980
Wird im J. Less-Common Met. veröffentlicht

41) J. H. Burns, J. R. Peterson
Refinement of the Crystal Structure of $AmCl_3$
Acta Cryst. B 26, 1885 (1970)

42) O. Kubaschewski, E. H. Evans, C. B. Alcock
Metallurgical Thermochemistry
Pergamon Press, Oxford, London, New York, 1967

43) W. Schuster
Privatmitteilung an R. Kohl, 1982

44) K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthé
LAZY PULVERIX, A computer program for calculating X-Ray and neutron diffraction powder patterns
J. Appl. Cryst. 10, 73 (1977)

45) G. Sheldrick
SHELX-76, A Program for Crystal Structure Determination

46) W. T. Carnall, P. R. Fields
A Study of Complexes of Curium(III) by Absorption Spectrometry
J. Am. Chem. Soc. 81, 4445 (1959)

47) G. A. Burney, J. A. Porter
Solubilities of Pu(III), Am(III), and Cm(III) Oxalates
Inorg. Nucl. Chem. Letters 3, 79 (1967)

48) V. Scherer, M. Fochler
The Thermal Decomposition of Curium(III)-Oxalate-10-Hydrate
J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 1433 (1968)

49) R. Kohl
Ein Beitrag zur präparativen Mikrochemie des Curiums
Diplomarbeit, München, 1981

50) A. Mulokozi
Zur Kenntnis einiger Lanthaniden(III) Oxalatohalogenide
Dissertation, München, 1970

51) R. G. Gutmacher, E. K. Hulet, J. G. Conway
Red Glow of Curium
J. opt. Soc. Am. 54, 1403 (1964)

52) I. L. Jenkins, F. H. Moore, M. J. Waterman
X-Ray Powder Crystallographic Data On Plutonium And Other Oxalates, I. The Oxalates Of Plutonium(III) And Plutonium(IV) And Their Isomorphs
J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 77 (1965)

53) F. Weigel, N. ter Meer
The Unit Cells of Some Americium(III)-salts with Organic Anions
Inorg. Nucl. Chem. Letters 3, 403 (1967)

54) F. Weigel, H. Hauske
The Lattice Constants of Actinium(III) Oxalate Decahydrate
J. Less-Common Met. 55, 243 (1977)

55) L. R. Crisler
Preparation of Plutonium(III)formate
J. Inorg. Nucl. Chem. 34, 3263 (1972)

56) B. D. Cullity
Elements of X-Ray Diffraction
Addison-Wesley Publishing Company Inc.,
Reading, Massachusetts, 1967

57) J. Drożdżynski, K. Schwochau, H.-J. Schenk
Spectroscopic, Magnetic And X-Ray Powder Diffraction Studies On U(III) And Np(III) Formates
J. Inorg. Nucl. Chem. 43, 1845 (1981)

58) K. E. Mironov, A. P. Popov, E. M. Moroz
Higher Crystal Hydrates of Nitrates of the Cerium Group Rare-earth Elements
Russ. J. Inorg. Chem. 14, 165 (1969)

59) I. Z. Babievskaya, F. M. Perel'man
Thermogravimetric Study of Yttrium and Gadolinium Nitrates
Russ. J. Inorg. Chem. 11, 971 (1966)

60) F. L. Ötting, S. R. Gunn
A Calorimetric Determination of the Specific Power and Half-Life of Americium-241
J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 2659 (1967)

61) J. P. Silvestre
Etude Cristallochimique de Nouveaux Derives Oxygenes du Rhenium VII: Perrhénates d' Actinides, Molybdo- et Tungstoperrhénates
These de Doctorat d' Etat ès Sciences Physiques, Universite Pierre et Marie Curie, Paris, 1978

62) J. P. Silvestre, W. Freundlich, M. Pagès
Les perrhénates de transuraniens: neptunium IV, plutonium IV et III, americium III
Rev. Chim. Minér. 14, 225 (1977)

63) V. I. Ivanov, M. B. Varfolomeev, V. E. Plyushchev
An X-Ray Study of the High-Temperature Form of the Perrhenates of the Rare Earths and Yttrium
Sov. Phys. - Crystallogr. 13, 132 (1968)

64) R. G. Darrie, W. P. Doyle, I. Kirkpatrick
Spectra and thermal decomposition of chromates(VI) of magnesium, lanthanum, neodymium and samarium
J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 979 (1967)

65) A. Tabuteau, M. Pagès
Etude cristallochimique du molybdate et du tungstate d' américium(III): α-$Am_2(MoO_4)_3$, α-$Am_2(WO_4)_3$
J. Solid State Chem. 26, 153 (1978)

66) P. B. Jamieson, S. C. Abrahams, J. L. Bernstein
Crystal Structure of the Transition-Metal Molybdates and Tungstates, V. Paramagnetic Alpha-$Nd_2(MoO_4)_3$
J. Chem. Phys. 50, 86 (1969)

67) A. Tabuteau, M. Pagès, W. Freundlich
Molybdate d' americium III: $Am_2(MoO_4)_3$ et reactions avec les molybdates alcalins
Radiochem. Radioanal. Letters 12, 139 (1972)

68) D. H. Templeton, A. Zalkin
Crystal Structure of Europium Tungstate
Acta Cryst. 16, 762 (1963)

69) F. Weigel
Präparative und röntgenographische Untersuchungen an stark radioaktiven Stoffen
Habilitationsschrift, München, 1965

70) K. H. Walter
Ternäre Oxide des Drei- bis Sechswertigen Americiums
KfK-280, Januar 1965

71) F. Weigel, V. Scherer, H. Henschel
Die Chemie des Promethiums, I. Die Kristallstruktur des Promethiumphosphats und verwandter Verbindungen
Radiochim. Acta 4, 18 (1965)

72) S. Fried, F. Hagemann, W. H. Zachariasen
The Preparation and Identification of Some Pure Actinium Compounds
J. Am. Chem. Soc. 72, 771 (1950)

73) C. W. Bjorklund
The Preparation of PuP_2O_7 and $PuPO_4$
J. Am. Chem. Soc. 79, 6347 (1958)

74) H. Schwarz
Die Phosphate, Arsenate und Vanadate der Seltenen Erden
Z. Anorg. Allg. Chem. 323, 44 (1963)

75) J. A. Baglio, O. J. Sovers
Crystal Structure of the Rare-Earth Orthovanadates
J. Solid State Chem. 3, 458 (1971)

76) ASTM-Karte 15-769
National Bureau of Standards (U. S.), Monograph 25, Sec.

77) H. Schwarz
Über die Chromate(V) der Seltenen Erden, III. Neodymchromat(V), $NdCrO_4$
Z. Anorg. Allg. Chem. 322, 129 (1963)

78 F. Weigel, V. Scherer
Die Chemie des Promethiums, IV. Über ternäre Oxide vom Typ $PmXO_4$
Radiochim. Acta 7, 47 (1967)

79) S. Geller, P. J. Curlander, G. F. Ruse
Perovskite-Like Rare Earth Gallium Oxides Prepared at Atmospheric Pressure
Mat. Res. Bull. 9, 637 (1974)

80) ASTM-Karte 27-220

81) S. Geller, E. A. Wood
Crystallographic Studies of Perovskite-Like Compounds, I. Rare Earth Orthoferrites and $YFeO_3$, $YCrO_3$, $YAlO_3$
Acta Cryst. 9, 563 (1956)

82) ASTM-Karte 25-1056

83) S. Geller
Crystallographic Studies of Perovskite-Like Compounds, IV. Rare Earth Scandates, Vanadites, Gallites, Orthochromites
Acta Cryst. 10, 243 (1957)

84) C. Keller, U. Berndt, M. Debbabi, H. Engerer
Phasengleichgewichte in den Systemen Scandiumoxid - Oxide der Aktiniden (Th - Am)
J. Nucl. Mater. 42, 23 (1972)

85) M. Faucher, P. Caro
Affinement de Structure et Transitions Electroniques de $EuScO_3$
Mat. Res. Bull. 10, 1 (1975)

86) G. J. McCarthy, C. A. Sipe, K. E. McIlvried
Crystal Chemistry of $REVO_3$ Phases
Mat. Res. Bull. 9, 1277 (1974)

87) L. E. Russell, J. D. Harrison, N. H. Brett
Perovskite-Like Compounds Based on Plutonium
J. Nucl. Mater. 2, 310 (1960)

88) D. H. Templeton, C. H. Dauben
Lattice Parameters of Some Rare Earth Compounds and a Set of Crystal Radii
J. Am. Chem. Soc. 76, 5237 (1954)

89) V. M. Goldschmidt, T. Barth, G. Lunde, W. Zachariasen
Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, VII. Die Gesetze der Krystallochemie
Skr. norske Vidensk. Akad. 1, Mat.-Nat. Kl. No. 2 (1926)

90) K. Gschneidner, L. Eyring
Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth, Vol. 3, Non-Metallic Compounds I, S. 535 ff
North-Holland Publishing Comp.,
Amsterdam, New York, Oxford, 1979

91) R. D. Shannon, C. T. Prewitt
Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides
Acta Cryst. B 25, 925 (1969)

92) J. R. Peterson
The Crystal Structure and Lattice Parameters of Curium-248 Oxychloride, 248-CmOCl
J. Inorg. Nucl. Chem. 34, 1603 (1972)

93) F. Weigel, V. Wishnevsky, H. Hauske
The Vapor Phase Hydrolysis of $PuCl_3$ and $CmCl_3$: Heats of Formation of PuOCl and CmOCl
J. Less-Common Met. 56, 113 (1977)

94) Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie
Seltenerdelemente, Verbindungen, Teil C 3, S. 232 ff
Springer Verlag,
Berlin, Heidelberg, New York, 1975

95) W. H. Zachariasen
Crystal Chemical Studies of the 5 f-Series of Elements, XIV. Oxyfluorides, XOF
Acta Cryst. 4, 231 (1951)

96) J. R. Peterson, J. H. Burns
Preparation and Crystal Structure of Californium Oxyfluoride, CfOF
J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 2955 (1968)

97) B. Tanguy, M. Vlasse, J. Portier
Etude de la nonstoechiométrie dans le système europium-oxygène-fluor
Rev. Chim. Minér. 10, 63 (1973)

98) A. W. Mann, D. J. M. Bevan
The Crystal Structure of Stoichiometric Yttrium Oxyfluoride, YOF
Acta Cryst. B 26, 2129 (1970)

99) B. Holmberg
The Crystal Structure of ScOF
Acta Chem. Scand. 20, 1082 (1966)

100) D. H. Templeton
Electrostatic calculation of structure for yttrium oxyfluoride
Acta Cryst. 10, 788 (1957)

101) F. Weigel, V. Wishnevsky, R. Güldner
The Vapor Phase Hydrolysis of Lanthanide(III) Oxybromides, I.: Heat and Free Energy of the Reaktion
$NdBr_3$ (s) + H_2O (g) $\rightleftharpoons$ NdOBr (s) + 2 HBr (g)
J. Less-Common Met. 75, 89 (1980)

102) D. Brown
Halides of the Lanthanides and Actinides
Wiley Interscience Publishers,
New York, 1968

103) F. Weigel, V. Wishnevsky, M. Wolf
The Crystal Structure of Americium(III) Oxybromide
J. Less-Common Met. 63, 81 (1979)

104) W. H. Zachariasen
Crystal Structure of Chlorides, Bromides, and Iodides of Plutonium and Neptunium
in: G. T. Seaborg, J. J. Katz, W. M. Manning
The Transuranium Elements
National Nuclear Energy Series, Vol. IV, 14 B, S. 1473
McGraw-Hill Book Comp.,
New York, 1949

105) D. Cohen, S. Fried, S. Siegel, B. Tani
The Preparation and Crystal Structure of Some Berkelium Compounds
Inorg. Nucl. Chem. Letters 4, 257 (1968)

106) S. Fried, D. Cohen, S. Siegel, B. Tani
Compounds of Californium
Inorg. Nucl. Chem. Letters 4, 495 (1968)

107) J. C. Wallmann, J. Fuger, H. Haug, S. A. Marei, B. M. Bansal
The Heat of Solution of Curium Metal and the Heat of Formation of $Cm^{3+}_{(aq)}$ and $CmCl_{3(c)}$
J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 2097 (1967)

108) J. E. Roberts
Lanthanum and Neodymium Salts of Trifluoracetic Acid
J. Am. Chem. Soc. 83, 1087 (1961)

109) ASTM-Karte 9-416
Nat. Bur. Standards Circ. 8, 539 (1958)

110) M. H. Rand, O. Kubaschewski
The Thermodynamical Properties of Uranium Compounds
Oliver and Boyd, Edinburgh, 1963

111) L. Brewer, L. Bromley, P. Gilles, W. Lofgren
The Halides of Neptunium
in: G. T. Seaborg, J. J. Katz, W. H. Manning
National Nuclear Energy Series, Vol. IV, 14 B, S. 1111
McGraw-Hill Book Comp.,
New York, 1949

112) M. H. Rand
Thermochemical Properties
Atomic Energy Rev. 4, Special Issue No. 1, 7 (1966)

113) J. L. Green
The Absorption Spectrum of Cf^{3+} and Crystallography of Californium Sesquioxide and Californium Trichloride
UCRL-16516, November 1965

114) T. K. Keenan
First Observation of Aqueous Tetravalent Curium
J. Am. Chem. Soc. 83, 3720 (1961)

115) B. F. Myasoedov
Solution Chemistry of the Transplutonium Elements
in: N. Edelstein
Actinides in Perspective
Proceedings of the Actinides-1981 Conference, Pacific Grove, California, USA, 10-15 September 1981
Pergamon Press, Oxford, 1982, S. 501

116) T. K. Keenan
Lattice Constants of 1:1 Lithium Tetravalent Actinide Pentafluorides
Inorg. Nucl. Chem. Letters 2, 153 (1966)

117) T. K. Keenan
Lattice Constants of 7:6 Sodium-Actinide(IV) Fluorides
Inorg. Nucl. Chem. Letters 2, 211 (1966)

118) T. K. Keenan
Lattice Constants of $K_7Cm_6F_{31}$; Trends in the 1:1 and 7:6 Alkali Metal - Actinide(IV) Series
Inorg. Nucl. Chem. Letters 3, 391 (1967)

119) T. K. Keenan
Lattice Constants of Rb_2MF_6; M = Uranium Through Curium
Inorg. Nucl. Chem. Letters 3, 463 (1967)

120) V. I. Spitsyn, G. V. Ionova
Higher Oxidation States of Curium
Radiokhimiya 20, 328 (1978)

121) F. David, K. Samhoun, R. Guillaumont, N. Edelstein
Thermodynamic Properties of 5 f Elements
J. Inorg. Nucl. Chem. 40, 69 (1978)

122) V. F. Peretruchin, E. A. Erin, V. I. Dzubenko, V. V. Kopytov, V. G. Poluchov, V. Ya. Vasiljev, G. A. Timofeev, A. G. Rykov, N. N. Krot, V. I. Spitsyn
Experimenteller Beweis für Curium in der 6-wertigen Oxidationsstufe
Dokl. Akad. Nauk. SSSR 242, 1359 (1978)

123) J. Merini, Y. Legoux, R. Frémont-Lammouranne
Nouveaux degrés d' oxidation du curium en phase gazeuse
C. R. Acad. Sc., Ser. II, 296, 1773 (1983)

124) H. Hoekstra, S. Siegel
Structural Studies on Li_4UO_5 and Na_4UO_5
J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 693 (1964)

125) J. Hauck
Zur Kristallstruktur des α-Li_6UO_6
Z. Naturforsch. 28 b, 215 (1973)

126) L. Koch
Über ternäre Oxide des 5- und 6-wertigen Neptuniums und Plutoniums mit Lithium und Natrium
KfK-196, Februar 1964

127) H. Hoekstra, E. Gebert
Some Ternary Oxides of Neptunium and Plutonium with the Alkali Metals
J. Inorg. Nucl. Chem. 39, 2219 (1977)

128) A. B. Van Egmond
Investigations on Cesium Uranates, V. The Crystal Structures of Cs_2UO_4, $Cs_4U_5O_{17}$, $Cs_2U_7O_{22}$ and $Cs_2U_{15}O_{46}$
J. Inorg. Nucl. Chem. 38, 1649 (1976)

129) H. Hoekstra, E. Gebert
Ternary Oxides of Americium(VI) with the Alkali Metals
Inorg. Nucl. Chem. Letters 14, 189 (1978)

130) J. Rebizant
Privatmitteilung an R. Kohl, 1984
Bezieht sich auf TUSR-21, 66 (1976)

131) H. Gläser
Über Oxometallate mit fünfwertigem Uran und Osmium
Dissertation, Karlsruhe, 1961

132) R. Scholder, H. Gläser
Über Lithium- und Natriumuranate(V) und über strukturelle Beziehungen zwischen den Verbindungstypen Li_7AO_6 und Li_8AO_6
Z. Anorg. Allg. Chem. 327, 15 (1964)

Lebenslauf

Name:	Reinhard Kohl
Geburt:	29. Juli 1955 in Bremen
Eltern:	Hans Kohl, Architekt Gudrun Kohl, geb. Seliger, Schneidermeisterin
Familienstand:	Seit 6. April 1979 verheiratet mit Helga Kohl, geb. Zeiler, Lehrerin 1. Tochter Ute, geb. am 16. Dezember 1980 2. Tochter Eva, geb. am 10. September 1982

Ausbildung:

1962 - 1966	Grundschule in Hattingen/Ruhr, München-Harlaching und Vaterstetten
1966 - 1975	Gymnasium in Grafing, mathematisch-naturwissenschaftlicher Zweig
21. 6. 1975	Abitur
1975 - 1980	Studium der Chemie, Fachrichtung Diplom an der Ludwig-Maximilians-Universität München
20. 7. 1978	Diplomvorprüfung
24. 7. 1980	Diplomhauptprüfung
Sept. 1980 - Juni 1981	Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. F. Weigel
Sept. 1981 - Juni 1984	Doktorarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. F. Weigel Radiochemische Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München